

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monique CHERKI

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences

Sujet de la thèse : Etude par Photoconductivité de Défauts dans le Silicium p
et le Silicium n Dopé au Lithium Irradiés.

soutenue le

30 octobre 70

devant la Commission d'Examen

MM. H. Curien

Président

P. Baruch

J. Friedel

Examineurs

E.W.J. Mitchell

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 22... 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monique CHERKI

pour obtenir

le grade de Docteur es Sciences

Sujet de la thèse : Etude par Photoconductivité de Défauts dans le Silicium p
et le Silicium n Dopé au Lithium Irradiés.

soutenue le devant la Commission d'Examen

MM. H. Curien

Président

P. Baruch

J. Friedel

Examineurs

E.W.J. Mitchell



Ce travail a été effectué dans le Groupe de Physique des Solides du laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure, Je tiens à remercier le Professeur J. Bok, Directeur de ce Groupe, qui m'y a accueillie.

J'exprime ma vive reconnaissance au Professeur P. Baruch qui a suscité et dirigé ce travail ; son soutien constant et amical, ses conseils précieux et ses encouragements m'ont permis de le mener à bien.

La collaboration et l'amitié de J.E. Fischer m'ont été précieuses lors de la mise en route des premières expériences de photoconductivité réalisées sur du germanium, prélude à cette étude. Je l'en remercie bien sincèrement.

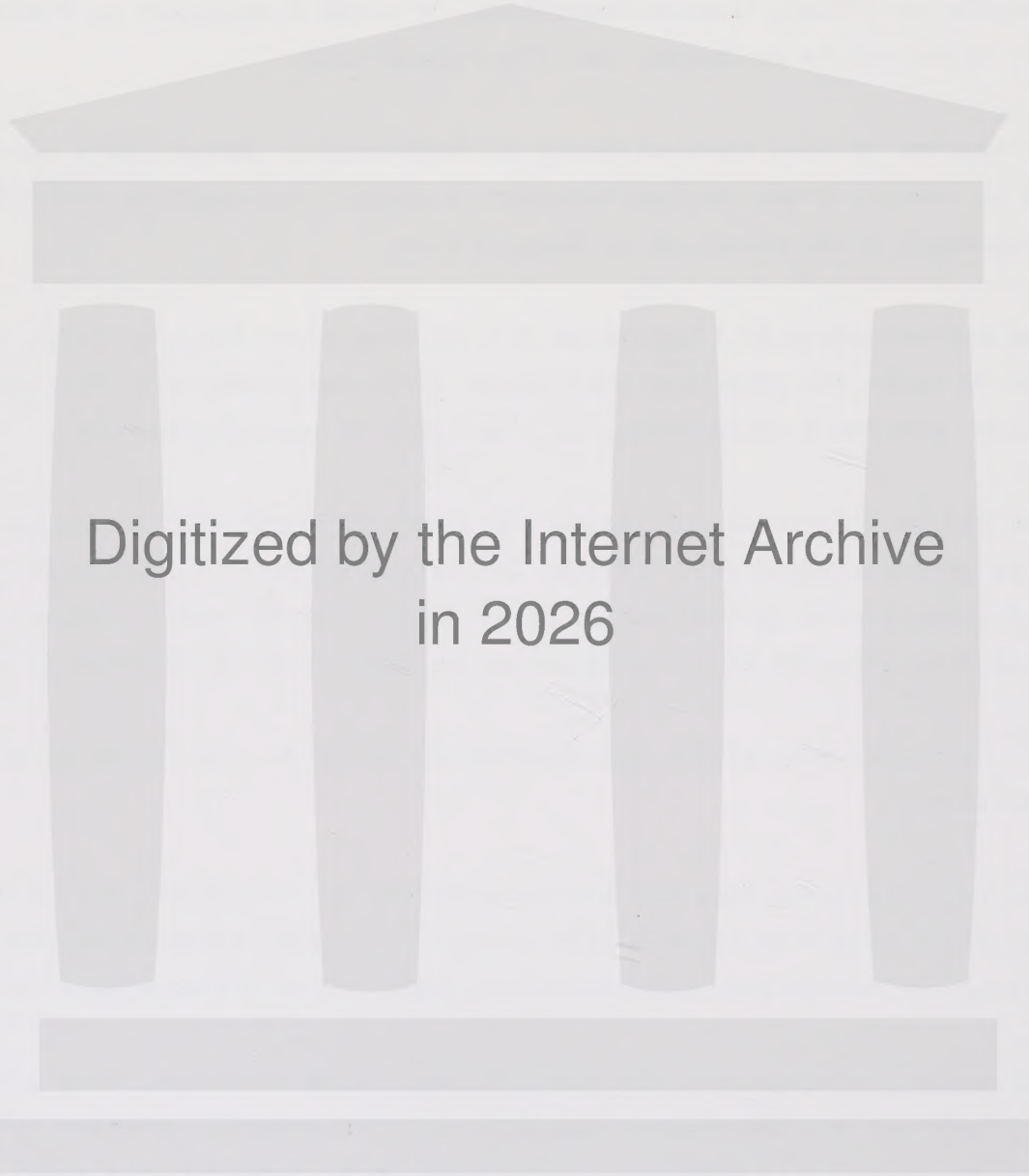
Un séjour à Paris de A.H. Kalma m'a permis de bénéficier de son expérience et de sa grande rigueur scientifique. Sa participation et ses conseils judicieux ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Qu'il sache combien j'ai été sensible à sa discrète et profonde amitié et combien je le remercie de son aide.

B. Goldstein m'a initiée aux expériences de R.P.E., je lui en suis vivement reconnaissante.

Je remercie aussi tous mes autres camarades du laboratoire qui, à des titres divers, m'ont permis de mener à bien ce travail et plus particulièrement M. Caillot pour sa participation aux expériences réalisées sur le silicium dopé au lithium.

Ce travail n'aurait pas été réalisé sans l'aide technique, sans l'habileté de M. Picard qui m'a constamment assistée. Je l'en remercie vivement. L'exceptionnelle gentillesse et la compagnie chaleureuse de M. Squelard sont aussi précieuses que sa grande compétence, et je voudrais qu'il sache que j'y ai été profondément sensible. Cette liste ne serait pas complète si j'oubliais de remercier Mlle Fayt qui a tapé ce manuscrit avec beaucoup d'efficacité.

=====



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550205_0010

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
<u>INTRODUCTION.</u>	1
 <u>Chapitre I.</u>	
<u>ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE ASSOCIEE A UN NIVEAU DONNE.</u>	9
<u>I - Analyse de la photoconductivité dans le cas où deux sortes d'états</u> <u>(D : donneurs, M : défauts) sont présents dans la bande.</u>	9
A. Calcul du nombre d'électrons n_0 dans la bande de conduction à l'équilibre thermique dans le noir.	10
B. Calcul de la densité d'électrons libres en excès Δn dans le cas où le cristal est illuminé.	11
1) Faible excitation lumineuse.	11
2) Forte excitation lumineuse.	16
<u>II - Analyse de la photoconductivité dans le cas où trois sortes d'états</u> <u>(D : donneurs, M : défauts, P : pièges) sont présents dans la bande.</u>	18
<u>III - Photoconductivité négative. Phénomène de quenching.</u>	21
 <u>Chapitre II.</u>	
<u>DETAILS EXPERIMENTAUX.</u>	25
<u>I - Préparation des échantillons.</u>	25
<u>II - Cryostat.</u>	26
<u>III - Contrainte uniaxiale.</u>	27
<u>IV - Irradiation aux électrons.</u>	27
<u>V - Monochromateur.</u>	28
<u>VI - Détection des signaux.</u>	29
<u>VII - Calcul de la photoconductivité à partir des données expérimentales.</u>	30

Chapitre III.

ETUDE DU SILICIUM DE TYPE P. MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS INTERSTITIELS :

BORE INTERSTITIEL - ALUMINIUM INTERSTITIEL. 35

I - Introduction. 35

II - Identification du défaut. 37

A. Influence du dopant sur le spectre de photoconductivité. 37

B. Influence de la température d'irradiation. 41

C. Etudes de recuit. 44

III - Configuration microscopique des défauts D_i . 46

A. Symétrie des défauts D_i . 46

B. Utilisation d'une contrainte uniaxiale. 49

1) Réorientation électronique des défauts. 49

2) Calcul du dichroïsme associé à une transition bande de valence-
défaut dans le cas d'un défaut de symétrie trigonale (distortion
d'une configuration T_d). 50

3) Réorientation atomique des défauts. 54

C. Etat de charge du défaut. Discussion. 54

IV - Conclusion. 56

Chapitre IV.

ETUDE DES INTERACTIONS LITHIUM-DEFAUTS DANS LE SILICIUM DOPE AU LITHIUM

IRRADIE AVEC DES ELECTRONS DE 1,5 MeV. 61

I - Introduction. 61

II - Résultats. 63

A. Silicium zone flottée. 63

a) Concentration de lithium élevée. 63

1. Photoconductivité. 63

2. Expériences de résonance paramagnétique électronique. 64

b) Concentration de lithium plus faible. 67

B. Cristal de silicium tiré ($\sim 10^{18}$ O/cm³). 68

	<u>PAGE</u>
<u>III - Discussion.</u>	69 .
<u>IV - Résumé et conclusions.</u>	72
 <u>REFERENCES.</u>	 75

INTRODUCTION

L'étude expérimentale des défauts dans les semiconducteurs est importante à deux titres.

1°/ Elle permet de déterminer l'influence de ces défauts sur les propriétés physiques des semiconducteurs, ce qui a des applications technologiques évidentes.

2°/ De manière plus fondamentale, l'identité des défauts formés, la nature des liaisons en jeu, les processus de production, les interactions de défauts, leurs états excités, etc... sont encore assez mal connus et tout progrès théorique nécessite une meilleure connaissance expérimentale des propriétés microscopiques des défauts.

C'est dans ce but que nous avons entrepris une étude de photoconductivité du silicium irradié par des électrons de 1,5 MeV.

Il convient donc d'abord de situer la méthode de photoconductivité parmi les différentes méthodes possibles, capables d'atteindre les propriétés microscopiques des défauts.

Les méthodes électriques (mesure de la résistivité ou de l'effet Hall) fournissent peu ou pas d'informations sur la nature microscopique des défauts. En revanche, elles donnent la position des niveaux d'énergie introduits par les défauts dans la bande interdite et le nombre d'électrons peuplant ces niveaux. D'autres méthodes, telles que l'étude de la durée de vie des porteurs minoritaires, étude des effets de dilatation, etc..., qui apportent des informations supplémentaires, ne permettent pas de distinguer clairement les effets des différents défauts.

Les méthodes capables d'atteindre les propriétés microscopiques des défauts sont essentiellement la résonance paramagnétique électronique et les méthodes optiques.

Dans le cas où elle est applicable, c'est-à-dire au minimum pour des défauts paramagnétiques, la méthode de résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode très puissante et c'est elle qui a fourni une grande partie des connaissances sur les défauts dans le silicium⁽¹⁾. Elle permet en effet d'atteindre la symétrie du défaut, ses interactions avec les atomes de silicium voisins.

L'utilisation simultanée d'une contrainte uniaxiale permet de donner un modèle détaillé de configuration du défaut qu'aucune autre méthode n'a pu proposer à ce jour. En revanche, elle ne donne pas une bonne estimation du niveau d'énergie associé à l'état de défaut considéré et ne permet que d'observer les états de défaut pour lesquels un électron est célibataire.

Les méthodes optiques - absorption ou photoconductivité - sont également des outils puissants. Dans le cas de transitions électroniques, la mesure de l'absorption infrarouge, réalisée avec l'utilisation simultanée d'une contrainte uniaxiale, permet d'obtenir des informations sur les configurations électroniques et atomiques du défaut⁽²⁾. Cette méthode, en revanche, ne permet pas plus que la R.P.E. d'atteindre directement les niveaux d'énergie associés aux défauts et présente le désavantage d'être peu sensible.

Au contraire, la photoconductivité donne les niveaux d'énergie associés aux défauts et la section d'interaction entre le photon et l'électron qui est ionisé. C'est une méthode très sensible, ce qui la rend particulièrement utile dans le cas d'expériences à basses températures où les doses sont obligatoirement légères et les densités de défauts introduits faibles. La mesure de photoconductivité infrarouge d'un échantillon se fait en mesurant la variation de résistivité induite par un faisceau infrarouge de longueur d'onde variable tombant sur l'échantillon. Cette méthode a été utilisée durant les dernières années et s'est révélée très utile pour l'étude des défauts. Les premiers travaux, effectués en U.R.S.S.⁽³⁾, s'attachaient à la détermination des niveaux d'énergie associés aux défauts créés par l'irradiation. Toutefois, une telle détermination ne se fait pas généralement sans ambiguïté pour la raison suivante : la photoconductivité est un phénomène additif, ce qui veut dire que pour une longueur d'onde donnée, on peut ioniser plusieurs défauts. Dans ces conditions et en l'absence d'information supplémentaire sur les propriétés microscopiques du défaut, il est parfois difficile de séparer la contribution d'un défaut donné. Les potentialités de cette méthode sont maintenant développées par l'utilisation simultanée d'une contrainte uniaxiale appliquée à l'échantillon, utilisation qui a d'abord été faite pour des mesures d'absorption infrarouge⁽²⁾. Les spectres de photoconductivité sont alors relevés en lumière polarisée : ceci permet d'obtenir des informations sur les configurations électroniques et atomiques des défauts ; en effet, la plupart

des défauts sont anisotropes et peuvent être alignés de manière préférentielle par une contrainte uniaxiale. Dans ces conditions, la section d'interaction entre un photon et l'électron capable d'être ionisé reflète, dans le cas où la lumière est polarisée, cette anisotropie et cet alignement, et l'on observe un phénomène de dichroïsme, ce qui veut dire que pour une longueur d'onde donnée, le signal de photoconductivité est différent suivant que la polarisation du faisceau est perpendiculaire ou parallèle à la direction de la contrainte.

L'utilisation d'une contrainte uniaxiale dans la mesure de la photoconductivité d'un échantillon est une méthode récente qui a été développée à peu près à la même époque aux Etats-Unis^(4,5), en France^(6,7) et en U.R.S.S.⁽⁸⁾. Les premiers résultats furent publiés par L.J. Cheng⁽⁴⁾ : la méthode était appliquée à l'étude d'une "bande" de photoconductivité apparaissant dans le spectre de photoconductivité des échantillons de type p irradiés par des électrons ou des neutrons. Cette "bande", située à $3,9 \mu$, occupe la même position qu'une bande d'absorption infrarouge étudiée précédemment par L.J. Cheng⁽²⁾ dans le même type d'échantillon. Ces deux bandes, qui ont la même réponse à la contrainte, sont associées par L.J. Cheng à la dilacune dans son état de charge positif. La réponse à la contrainte est en effet tout-à-fait en accord avec le modèle de configuration proposé par G.D. Watkins⁽⁹⁾ pour la dilacune, dans des études de résonance paramagnétique électronique. L.J. Cheng⁽¹⁰⁾ explique la forme inhabituelle de la bande de photoconductivité associée à la dilacune par le fait que la transition se produit entre deux niveaux du défaut, le plus bas étant en équilibre thermique avec la bande de valence. Dans ces conditions, l'excitation du défaut s'accompagne de l'éjection d'un trou dans la bande de valence, ce qui augmente la photoconductivité de l'échantillon et d'autre part, la section d'interaction entre un photon et le défaut est la même que pour une bande d'absorption. On obtient donc une "bande" de photoconductivité. Ce type de transition de photoconductivité est donc très proche d'une transition d'absorption infrarouge et les effets d'une contrainte uniaxiale peuvent être différents dans ce cas et dans le cas d'une transition de photoconductivité "normale", c'est-à-dire entre une bande et un niveau de défaut. Ce fut A.H. Kalma⁽⁵⁾ qui montra que des transitions de photoconductivité "normales" donnaient lieu également à un phénomène de dichroïsme. Les rapports de dichroïsme sont dans ce cas plus faibles que dans le cas de la

transition particulière étudiée par L.J. Cheng. Les niveaux étudiés par A.H. Kalma sont des niveaux introduits par irradiation dans le silicium de type n : ils sont situés respectivement à $E_c - 0,39$ eV et $E_c - 0,54$ eV et sont associés également à la dilacune dans un état de charge respectivement deux fois et une fois négatif.

Notre travail comporte deux parties ; ces deux parties traitent toutes deux d'interactions impuretés-défauts intrinsèques mais diffèrent toutefois par la nature de leur objectif principal et donc par l'état d'avancement des travaux antérieurs effectués sur le sujet : en conséquence, elles diffèrent aussi par l'utilisation expérimentale de la photoconductivité qui a été faite dans l'étude des deux problèmes.

La première partie est exposée dans le chapitre III à la suite des chapitres I - consacré à l'exposé d'un traitement mathématique de la photoconductivité dans un cristal irradié - et II - consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées -. Cette première partie est une étude de défauts interstitiels dans le silicium de type p et se présente comme une mise en évidence par des méthodes de photoconductivité des défauts bore-interstitiel, aluminium-interstitiel.

On peut tout de suite souligner deux points concernant le silicium de type p car ces deux points ont orienté l'étude expérimentale.

1) La nature et les propriétés des défauts créés par irradiation dans le silicium de type p sont relativement bien connus ; seuls font exception à la règle, et de manière assez paradoxale, les défauts interstitiels sur lesquels on a très peu d'informations : l'interstitiel de silicium n'a jamais été clairement identifié et les seules informations disponibles concernent l'interstitiel d'aluminium étudié par G.D. Watkins⁽¹⁾ dans des expériences de R.P.E..

2) On dispose déjà de données expérimentales sur la photoconductivité du silicium de type p irradié^(10,11,12,13).

Dans ces conditions, nous avons choisi de faire une étude systématique comportant l'utilisation d'une contrainte uniaxiale d'un niveau de photoconductivité donné dont nous avons quelques raisons de penser qu'il pouvait être associé à des défauts interstitiels. Le but de l'étude était d'identifier les défauts responsables et d'en préciser les propriétés microscopiques.

Nous avons étudié le niveau situé à $\sim E_v + 0,4$ eV qui est un des niveaux dominants de photoconductivité dans le silicium de type p irradié^(10,11,12,13).

Nous avons choisi ce niveau car des expériences réalisées précédemment par K. Matsui et P. Baruch⁽¹²⁾ avaient montré que ce niveau était introduit par irradiation à 20°K dans les matériaux dopés avec du bore, du gallium ou de l'aluminium, et ces auteurs en avaient déduit que l'interstitiel de silicium intervenait dans la production du défaut associé. Nous avons étudié des échantillons dopés respectivement au bore et à l'aluminium. Nous avons développé l'utilisation d'une contrainte uniaxiale dans la mesure de la photoconductivité des échantillons et nous avons étudié l'influence du dopant, de la température d'irradiation, des températures de recuit sur le niveau situé à $\approx E_v + 0,4$ eV ; nos résultats nous ont permis de conclure que le défaut associé était un atome de dopant en position interstitielle. Nous proposons également un modèle de configuration du défaut en accord avec les résultats obtenus dans les expériences de contrainte uniaxiale. Il est apparu que l'ordre de grandeur des rapports de dichroïsme observés ($\sim 1,1$), beaucoup plus faibles que ceux observés par L.J. Cheng⁽⁴⁾ pour la bande de la dilacune, devaient être mis en relation avec le fait que la transition étudiée entre une bande et un niveau de défaut correspond à une répartition en volume de moments dipolaires qui, dans le cas d'un centre de symétrie trigonale, est un ellipsoïde de révolution autour de l'axe Z du défaut.

La deuxième partie de notre travail est une étude des complexes lithium-défaut dans le silicium de type n dopé au lithium irradié aux électrons. Parmi les différents siliciums de type n, le silicium dopé au lithium a en effet un comportement très particulier face à l'endommagement par les rayonnements : alors que la nature des défauts créés, leurs processus de création, de disparition sont tout à fait analogues⁽¹⁴⁾ pour les siliciums dopés respectivement à l'arsenic, au phosphore ou à l'antimoine, il en va tout autrement du silicium dopé au lithium : ce comportement particulier doit être mis en relation avec les propriétés de l'atome de lithium. Cet atome petit (0,6 Å) occupe normalement une position interstitielle dans le réseau du silicium et a un coefficient de diffusion relativement élevé⁽¹⁵⁾.

Ainsi, dès 300°K, le lithium est mobile dans le réseau du silicium et interagit avec les défauts créés par l'irradiation.

L'étude de ces interactions présente, à côté d'un aspect fondamental, un intérêt technologique évident, en raison d'une meilleure tolérance au rayonnement

des cellules solaires dopées lithium. Cette étude a juste commencé et les publications récentes^(16,17,18,19), qui utilisent d'autres méthodes que la photoconductivité, éclairent certains aspects du problème, mais montrent aussi l'extrême complexité des processus. Certains résultats de photoconductivité ont été communiqués à un congrès⁽²⁰⁾ : ces résultats sont obtenus avec des échantillons faiblement diffusés avec du lithium et parfois également avec un autre dopant, et soumis à des doses légères d'électrons ($\sim 10^{16}$ e/cm²). Dans ces conditions, les résultats n'apparaissent pas fondamentalement différents de ce qu'ils sont pour les échantillons dopés à l'arsenic, au phosphore ou à l'antimoine.

Nous avons donc entrepris une étude par photoconductivité de ces phénomènes, dans laquelle nous nous sommes attachés à distinguer l'influence de la mobilité des défauts intrinsèques et l'influence de la mobilité du lithium. Nous avons également étudié l'influence des concentrations d'oxygène et de lithium sur la nature des défauts formés et les processus de recuit observés.

Naturellement, une étude de ce genre est un travail de défrichage, dans la mesure où nous avons a priori :

- 1) très peu d'informations sur les défauts créés dans ce matériau, leur nature, leur processus de création, leurs modifications ;
- 2) très peu de données préalables sur la photoconductivité du silicium dopé lithium.

En conclusion, nous pouvons remarquer que notre travail fournit une illustration des possibilités qu'offre la photoconductivité puisque nous avons utilisé cette méthode dans les deux grandes voies possibles.

a) Etude détaillée d'un niveau donné, détermination de la symétrie du centre associé à l'aide d'une contrainte uniaxiale, recherche d'une identification, d'un modèle, dans le cas où les défauts sont relativement connus et où on dispose déjà d'un travail de photoconductivité "de base", c'est-à-dire d'un "catalogue" des niveaux de photoconductivité (chapitre III).

b) Détermination des niveaux d'énergie associés aux défauts créés par l'irradiation, recherche d'un "catalogue" de niveaux de photoconductivité et étude des comportements de recuit dans le cas où le corps étudié est très mal connu et où on a peu ou pas d'informations sur les défauts créés (chapitre IV).

CHAPITRE IANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE ASSOCIEE A UN NIVEAU DONNE

- I - ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DANS LE CAS OU DEUX SORTES D'ETATS
(D : donneurs, M : défauts) SONT PRESENTS DANS LA BANDE.
- II - ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DANS LE CAS OU TROIS SORTES D'ETATS
(D : donneurs, M : défauts, P : pièges) SONT PRESENTS DANS LA BANDE.
- III - PHOTOCONDUCTIVITE NEGATIVE - PHENOMENE DE QUENCHING.

Chapitre I

ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE ASSOCIEE A UN NIVEAU DONNE

Pour une énergie de photon déterminée, la photoconductivité observée dépend à la fois de la position des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semiconducteur, de la densité des défauts introduits par irradiation et de leur état de charge : la position des niveaux influence les taux d'ionisation thermique et optique qui sont en compétition, la densité des défauts influence à la fois les taux d'ionisation thermique, optique et les taux de recombinaison ; enfin, les états de charge des défauts, s'ils influencent les processus d'excitation et de conduction, régissent de manière fondamentale les processus de recombinaison.

L'analyse de la photoconductivité, observée comme fonction de ces différents paramètres, est généralement très compliquée, et il est nécessaire de la traiter avec des hypothèses simplificatrices. Nous allons donc traiter des cas théoriques plus simples que les situations généralement observées mais qui nous permettront d'étudier la manière dont les différents paramètres influencent la photoconductivité. Dans tous les cas, nous supposerons que l'échantillon est de type n, que la photoconductivité est unipolaire (= dominée par un type de porteurs) et qu'elle se produit par la bande de conduction.

Le cas d'un échantillon de type p avec une photoconductivité par la bande de valence se transpose aisément.

I - ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DANS LE CAS OU DEUX SORTES D'ETATS (D : donneurs, M : défauts) SONT PRESENTS DANS LA BANDE.

Nous supposerons que deux sortes d'états localisés sont présents dans la bande interdite du silicium. Un donneur du groupe V (densité D) et un défaut de type accepteur profond (M).

Nous noterons :

- d : le nombre d'états donneurs occupés par un électron ;
- m : le nombre d'états de défauts occupés par un électron ;
- g : le facteur de dégénérescence des états considérés ;

- q : la section efficace d'interaction entre un photon et l'électron susceptible de créer un électron de conduction ;
- ΔE : l'énergie nécessaire à l'excitation dans la bande de conduction d'un électron dans un état localisé ;
- γ : le coefficient de recombinaison d'un état excité avec un électron de conduction ($\gamma =$ produit de la section efficace de capture du centre par la vitesse thermique $\left(\frac{3kT}{m^*}\right)^{1/2}$).
- n : la densité des électrons de conduction ;
- n_o : la valeur de n dans le noir ;
- $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ la densité effective des états dans la bande de conduction, m^* étant la masse effective ;
- N_p : l'intensité de la lumière tombant sur le cristal
- β : l'efficacité quantique de la transition défaut-bande.

A. Calcul du nombre d'électrons n_o dans la bande de conduction à l'équilibre thermique dans le noir.

Nos expériences ont été faites aux températures de 4°K, 20°K, 77°K. A ces températures, le degré d'ionisation des donneurs D détermine le nombre d'électrons dans la bande de conduction. Dans tous les cas, nous supposerons que les états de défauts M sont suffisamment profonds dans la bande pour ne pas être ionisés thermiquement ($M \sim m$). Dans ces conditions, l'équation de cinétique s'écrit dans le noir :

$$\frac{dn_o}{dt} = \gamma_d d g_d N_c \exp(-\Delta E_d/kT) - n_o \gamma_d (D - d) \quad (1)$$

le premier terme représente l'excitation thermique des donneurs, le deuxième la recombinaison.

La neutralité électrique exige que :

$$M + n_o = D - d \quad (2)$$

on en tire l'équation :

$$\frac{dn_o}{dt} = \gamma_d (D - M - n_o) g_d N_c \exp(-\Delta E_d/kT) - n_o \gamma_d (M + n_o) \quad (3)$$

Cette équation n'est pas linéaire. Cependant, dans les expériences à 4°K et 20°K

$$kT \ll \Delta E_d \text{ (50 mV)}$$

$$n_o \approx 10^8 - 10^9 / \text{cm}^3$$

$$D \approx 10^{16} / \text{cm}^3$$

D'autre part, les doses sont légères $\approx 10^{16} \text{ e/cm}^3$ et M est $\approx 10^{15} / \text{cm}^3$. On a donc à basse température :

$$n_o \ll M < D$$

Les hypothèses $n_o < M$

$$n_o < D$$

restent bien vérifiées dans le cas d'irradiation et de mesures de photoconductivité à 77°K, mais la condition $M < D$ est moins bien remplie, surtout dans le cas où les doses d'irradiation sont $> 10^{17} \text{ e/cm}^3$. Cependant, pour des doses pas trop élevées et pour des mesures faites après des recuits à température $> 77^\circ\text{K}$, nous la supposons remplie. Dans ces conditions, en régime permanent :

$$\frac{dn_o}{dt} = 0$$

l'équation (2) donne :

$$n_o = \frac{D - M}{M} g_d N_c \exp(-\Delta E_d / kT) \quad (4)$$

B. Calcul de la densité d'électrons libres en excès Δn dans le cas où le cristal est illuminé.

1°/ Faible excitation lumineuse.

Nous envisagerons le cas d'une illumination suffisamment faible pour que le cristal puisse être considéré comme très proche de l'équilibre. Dans ces conditions, l'équation de cinétique s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = \gamma_d d g_d N_c \exp(-\Delta E_d/kT) + \beta_d q_d d N_p + \beta_m q_m m N_p - n \left[\gamma_d (D - d) + \gamma_m (M - m) \right] \quad (5)$$

avec $n = n_0 + \Delta n$, Δn étant la densité d'électrons libres en excès. Δn étant supposé petit par rapport à n_0 , on a :

$$\frac{d\Delta n}{dt} \approx \beta_d q_d d N_p + \beta_m q_m m N_p - n_0 \gamma_m (M - m) - \Delta n \left[\gamma_d (D - d) + \gamma_m (M - m) \right] \quad (6)$$

Les deux premiers termes représentent l'excitation optique des donneurs et des défauts. Notons que pour une énergie de photon $\approx E_m$, l'excitation optique des donneurs est faible car q_d décroît très vite dès que l'énergie de photon devient très différente de E_d . Pour un centre hydrogénoïde, q_d a un maximum à E_d et décroît approximativement comme $\hbar\omega^{-3}$ pour $\hbar\omega > E_d$ ⁽²¹⁾.

Les deux derniers termes de l'équation (6) représentent la recombinaison sur les donneurs et sur les défauts respectivement. Cette équation peut être simplifiée si nous discutons auparavant les processus de recombinaison. Dans nos expériences, où nous utilisons une lumière monochromatique de faible intensité, la recombinaison n'est pas directe (processus qui se produit uniquement dans le cas d'une forte illumination intrinsèque créant de fortes densités à la fois d'électrons et de trous) mais se produit à des centres de recombinaison. La section de capture d'un centre est déterminée par la variation de potentiel au voisinage du centre. Les sections de capture les plus grandes correspondent à des centres qui exercent une attraction coulombienne sur les porteurs considérés.

On peut estimer qu'un porteur libre sera capturé s'il s'approche suffisamment près du centre pour que l'énergie d'interaction coulombienne soit au moins égale à kT . Ceci donne une estimation de la valeur correspondante de S

$$\frac{e^2}{r\epsilon} = kT$$

ou, à la température de l'azote liquide :

$$\pi r^2 = S \approx \frac{1,6 \cdot 10^{-9}}{\epsilon^2} \text{ cm}^2$$

Pour une constante diélectrique ϵ de l'ordre de 10, ceci donne une valeur maximum de $S \approx 10^{-11} \text{ cm}^2$; la valeur "normale" de S pour un centre non chargé est de l'ordre des dimensions atomiques, soit $\approx 10^{-15} \text{ cm}^2$. Il est possible aussi qu'un centre exerce une répulsion coulombienne sur les porteurs. Dans ce cas, la section de capture est très faible. Les plus faibles valeurs de S données expérimentalement sont $\approx 10^{-22} \text{ cm}^2$ (22). Les coefficients de recombinaison correspondants, qui sont définis comme le produit de la section efficace de capture par la vitesse thermique $\left(\frac{3kT}{m^*}\right)^{1/2}$, seront donc - pour un centre coulombien attractif :

$$\gamma_a \approx 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 80^\circ\text{K}$$

- pour un centre neutre :

$$\gamma_n \approx 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 80^\circ\text{K}$$

- pour un centre coulombien répulsif :

$$\gamma_r \approx 10^{-12} \ll \gamma_n \text{ à } 80^\circ\text{K}$$

La section de capture pour une recombinaison directe est généralement de plusieurs ordres de grandeur plus faible que la section de capture pour la recombinaison à un centre coulombien attractif ou même neutre, et est à peu près du même ordre que celle qui correspond à un centre répulsif.

Dans nos conditions expérimentales, les donneurs D sont ionisés thermiquement et se comportent comme des centres coulombiens attractifs. Les états M sont occupés et se comportent comme des centres négatifs. On a donc $\gamma_m \ll \gamma_d$: c'est la recombinaison sur les donneurs D qui va être prédominante et qui va déterminer la durée de vie des électrons porteurs majoritaires et Δn le nombre d'électrons libres en

excès à l'équilibre sous illumination.

En prenant en considération le fait que $\gamma_m \ll \gamma_d$, l'équation (6) s'écrit :

$$\frac{d\Delta n}{dt} \approx \beta_d q_d d N_p + \beta_m q_m m N_p - \Delta n \gamma_d (D - d) \quad (7)$$

à l'équilibre, on a donc :

$$\Delta n \approx \frac{\beta_d q_d d N_p + \beta_m q_m m N_p}{\gamma_d (D - d)} \quad (8)$$

la contribution des centres M à Δn est :

$$(\Delta n)_M \approx \frac{\beta_m q_m m N_p}{\gamma_d (D - d)} \quad (9)$$

l'accroissement correspondant de photoconductivité est :

$$\Delta \frac{\Delta \sigma}{\sigma_o N} = \frac{(\Delta n)_M}{n_o N_p} \approx \frac{\beta_m q_m m M}{\gamma_d (D - d) (D - M) g_d N_c \exp \left\{ - \frac{\Delta E_d}{kT} \right\}} \quad (10)$$

Compte-tenu de la condition de neutralité $m + n = D - d$, on obtient la relation :

$$\Delta \frac{\Delta \sigma}{\sigma_o N} \approx \frac{\beta_m q_m M}{\gamma_d D g_d N_c \exp \left\{ - \frac{\Delta E_d}{kT} \right\}} \quad (11)$$

dans les deux hypothèses suivantes :

- 1/ l'intensité lumineuse est faible et $n \ll m$
- 2/ la densité du défaut est faible et $M \ll D$.

Dans ces conditions, l'accroissement de la photoconductivité observé est proportionnel à la densité du défaut.

En résumé :

- 1) Dans le cas de faibles excitations lumineuses (l'intensité est contrôlée de

manière à avoir : $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \ll 1$

- le nombre de porteurs en excès Δn est proportionnel au taux d'excitation optique $f = \beta_m q_m m N_p$. Δn est donc proportionnel au nombre de photons N_p et $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 N_p}$ est indépendant de l'intensité lumineuse.

2) Dans le cas où $n_0 < M < D$ (surtout bien vérifié à 4°K et 20°K)

- $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0 N}$ est proportionnel au nombre de défauts M .

Une autre approche du problème consiste à résoudre le système d'équations étudié par E.S. Rittner⁽²³⁾. Ce système est adaptable au cas où deux sortes de niveaux d'énergie sont présents dans la bande. Pour $n \gg p$ et dans le cas où on néglige les effets de diffusion et les effets de piège, en ne considérant éventuellement que leur influence sur la durée de vie des électrons, on obtient en régime permanent la relation simple :

$$\Delta n = f \tau_n \quad (12)$$

f étant le taux d'excitation optique des défauts $= \beta_m q_m m N_p$ et τ_n étant la durée de vie des électrons porteurs majoritaires. Si la recombinaison est dominée par les donneurs D , alors :

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma_d(D - d)} \quad (13)$$

et on retrouve l'équation (9).

Il convient de noter que dans les expériences de photoconductivité en lumière blanche, la recombinaison est caractérisée par la durée de vie des porteurs minoritaires - durée de vie qui, elle, est contrôlée pour le silicium n par des états proches de la bande de valence généralement introduits par l'irradiation. Dans le cas du silicium de type p par exemple, la durée de vie des porteurs majoritaires - les trous - dépend de la concentration des dopants accepteurs, mais la durée de vie des porteurs minoritaires est contrôlée à basse température et après irradiation par la concentration de centres A ⁽²⁴⁾.

2°/ Forte excitation lumineuse.

Dans le cas où Δn n'est plus faible devant n_o , la relation entre Δn et f n'est plus linéaire. En effet, l'expression de τ_n devient⁽²⁵⁾ :

$$\tau'_n = \frac{\tau_{p_o} (n_o + n_1 + \Delta n) + \tau_{n_o} \left(p_o + p_1 + N_p \left(1 + \frac{p_o}{p_1} \right)^{-1} \right)}{n_o + \Delta n + p_o + N_p \left(1 + \left(\frac{p_o}{p_1} \right)^{-1} \left(1 + \frac{p_1}{p_o} \right)^{-1} \right)}$$

N_p étant le nombre de centres de recombinaison,

τ_{p_o} la durée de vie pour les trous injectés dans le spécimen fortement de type n,

τ_{n_o} la durée de vie pour des électrons dans le spécimen fortement de type p,

n_o la concentration d'électrons à l'équilibre thermique,

p_o la concentration de trous à l'équilibre thermique,

$n_1 = N_c \exp (E_p - E_c)/kT$ la concentration d'électrons dans la bande de conduction dans le cas où le niveau de Fermi est situé à E_p ,

$p_1 = N_v \exp (E_v - E_p)/kT$ la concentration de trous dans la bande de valence dans le cas où le niveau de Fermi est situé à E_p .

Soit $\tau'_n = \tau_n \frac{1 + a\Delta n}{1 + b\Delta n}$

avec : $\tau_n = \frac{\tau_{p_o} (n_o + n_1) + \tau_{n_o} \left(p_o + p_1 + N_p \left(1 + \frac{p_o}{p_1} \right)^{-1} \right)}{n_o + p_o + N_p \left(1 + \frac{p_o}{p_1} \right)^{-1} \left(1 + \frac{p_1}{p_o} \right)^{-1}}$

$$a = \frac{\tau_{p_o}}{\tau_{p_o} (n_o + n_1) + \tau_{n_o} \left(p_o + p_1 + N_p \left(1 + \frac{p_o}{p_1} \right)^{-1} \right)}$$

$$b = \frac{1}{n_o + p_o + N_p \left(1 + \frac{p_o}{p_1}\right)^{-1} \left(1 + \frac{p_1}{p_o}\right)^{-1}}$$

On a donc :

$$\Delta n = f\tau'_n = f\tau_n \left(\frac{1 + a \Delta n}{1 + b \Delta n} \right)$$

$$\Delta n = - \frac{(1 - f\tau_o a)}{2b} + \left(\frac{(1 - f\tau_o a)^2}{4b^2} + \frac{f\tau_o}{b} \right)^{1/2}$$

Cette équation donne 3 variations possibles de Δn avec f :

- (1) si $a = b$ $\Delta n \propto f$
- (2) si $a > b$ $\Delta n \propto f^{>1}$
- (3) si $a < b$ $\Delta n \propto f^{<1}$

Dans notre cas, où le nombre de centres de recombinaison N_p est élevé :

$$a \approx \frac{\tau_{p_o}}{\tau_{n_o}}$$

et

$$b \approx \frac{\left(1 + \frac{p_1}{p_o}\right)}{N_p}$$

$p_1 < p_o$ et τ_{p_o} est plus grand que τ_{n_o} d'environ un ordre de grandeur. On a donc :

$$a > b \quad \text{et} \quad \Delta n \propto f^{>1}$$

Il est donc nécessaire de maintenir une intensité lumineuse faible si l'on veut que Δn soit linéaire avec f , ce que nous avons fait.

II - ANALYSE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE DANS LE CAS OU TROIS SORTES D'ETATS

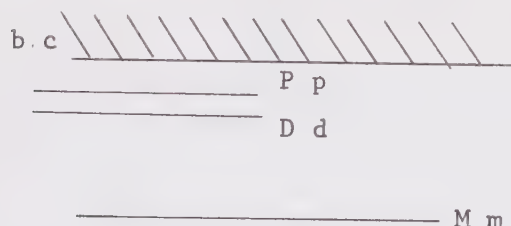
(D : donneurs ; M : défauts ; P : pièges) SONT PRESENTS DANS LA BANDE.

Nous avons traité un cas particulièrement simple où n'étaient présents dans la bande du semiconducteur que deux types de niveaux : un niveau profond M associé à un défaut donnant lieu à de la photoconductivité et pour lequel nous négligeons à la fois l'excitation thermique et la recombinaison et un niveau peu profond D associé aux donneurs : les donneurs ionisés sont des centres coulombiens attractifs pour les électrons et contrôlent la recombinaison. En fait, bien souvent des impuretés avant irradiation ou des défauts après irradiation introduisent dans la bande des niveaux peu profonds qui se comportent comme des pièges. Dans le cas où l'établissement de l'équilibre entre ces niveaux de piège et la bande de conduction se fait en un temps θ beaucoup plus court que la durée de vie des électrons τ , $\tau \gg \theta$, ces pièges sont des pièges multiples ou pièges de type α ⁽²⁶⁾.

Ainsi, P. Vajda et L.J. Cheng ⁽²⁷⁾ ont montré, dans une étude qui s'est faite parallèlement et indépendamment de la nôtre, que la photoconductivité du silicium p tiré irradié avec des électrons de 1,2 MeV à 15°K était dominée à 77°K par des pièges peu profonds. La photoconductivité à 3,9 μ est dominée par des pièges situés à $E_v + 0,065-0,070$ eV et la photoconductivité à 2,1 μ par des pièges situés à $E_v + 0,055$ eV.

Nous allons donc étudier l'influence de ces pièges sur la photoconductivité observée. Pour cela, nous traiterons un cas simple où trois sortes d'états

(D : donneurs, M : défauts, P : pièges) sont présents dans la bande interdite.



L'occupation de ces différents états sera caractérisée par d , m , p . Nous supposons $m = M$. Adaptant le formalisme de E.N. Arkad'eva ⁽²⁸⁾ à notre situation, nous écrirons sous lumière



$$\frac{d(n + p)}{dt} = \beta q_M N_p - \gamma_d (D - d)n + \gamma_d d N_{cd}$$

(14)

avec : $n = n_0 + \Delta n$

$$p = p_0 + \Delta p$$

$$d = d_0 - \Delta n - \Delta p$$

n est la concentration d'électrons dans la bande de conduction,

n_0 la valeur de n dans le noir,

Δn la variation de n produite par la lumière d'intensité N_p ,

p et d sont les nombres d'états occupés des niveaux P et D (dans le noir p_0 d_0),

Δp et Δd sont les variations de ces nombres produites par la lumière d'intensité

$$N_p,$$

$$N_{CD} = N_c \exp(-\Delta E_d/kT)$$

ΔE_d est la position du niveau D par rapport au bas de la bande de conduction,

N_c est la densité effective d'états dans la bande de conduction.

Utilisant le fait que :

$$\frac{d(n_0 + p_0)}{dt} = 0$$

et que :

$$p N_{cp} = (P - p)n$$

(c'est-à-dire que nous considérons des temps supérieurs au temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre entre les niveaux P et la bande de conduction et que nous négligeons les transitions optiques des niveaux P vers la bande)

et supposant $\Delta n \ll n_0$

l'équation (14) devient :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = f - \frac{\Delta n}{\tau}$$

avec : $f = \beta q_M M N_p$

et
$$\tau = \frac{1}{\gamma_d \left[D - d_o + \left(1 + \frac{P - p_o}{N_{cp} + n_o} \right) (n_o + N_{cd}) \right]}$$

Si le nombre de pièges P est négligeable dans les conditions qui sont les nôtres :
 $n_o \ll D$

$N_{cd} \ll D$

on retrouve bien l'expression de la durée de vie établie précédemment ; par contre, si la concentration de pièges est suffisamment importante pour que

$$\frac{P - p_o}{N_{cp} + n_o} \gg 1$$

alors la concentration d'électrons en excès dans la bande de conduction en régime permanent $\Delta n = f\tau$ s'écrit sous la forme plus complexe :

$$\Delta n = \frac{\beta q_M M N_p}{\gamma_d \left[D - d_o + \left(1 + \frac{P - p_o}{N_{cp} + n_o} \right) (n_o + N_{cd}) \right]}$$

c'est-à-dire que la photoconductivité observée ne dépend pas simplement de la concentration des défauts M , mais encore de la concentration de porteurs n_o et de la concentration et des propriétés des pièges P .

Il convient donc d'être très soigneux dans l'interprétation des résultats de photoconductivité et si la photoconductivité est dominée par des pièges, on ne peut obtenir que des résultats qualitatifs. En effet, une augmentation de la photoconductivité associée à un niveau donné après un recuit, par exemple, ne signifie pas forcément une augmentation de la concentration du défaut : il est tout-à-fait possible que l'augmentation soit due à quelque altération des pièges pendant le recuit.

Dans le chapitre III (p.44) de notre thèse, nous avons cependant repéré les concentrations des dilacunes et des défauts D_i au cours d'expériences de

recuit par la photoconductivité qui leur était associée. Ces expériences étaient en effet réalisées sur des échantillons irradiés à la température ordinaire avec des électrons de 1,5 MeV. Dans ce cas, nous n'avons pas constaté, à 77°K, la présence de pièges dans nos mesures de photoconductivité : les indications habituelles de la présence de ceux-ci étaient en effet absentes. Ces indications sont généralement une variation compliquée du photo-signal en fonction de la fréquence du chopper⁽²⁹⁻³⁰⁾, des glissements de phase entre le signal de photoconductivité et le signal de référence au cours du relevé du spectre, des effets importants et inattendus provoqués par l'illumination avec de la lumière blanche, comme ceux que nous avons rapportés au chapitre III (p. 43) dans le cas d'échantillons irradiés à 77°K. Naturellement, une étude plus poussée des effets de piège dans les échantillons irradiés demanderait une étude de la photoconductivité en fonction de la température de mesure⁽²⁷⁾. Toutefois, l'absence de ceux-ci dans le cas d'irradiations à la température ordinaire et de mesures à 77°K semble confirmée par nos résultats-mêmes et la grande similitude de nos courbes de recuit (figs 12-13) avec celles obtenues par G.D. Watkins et J.W. Corbett⁽³¹⁾ et par L.J. Cheng et al⁽²⁾.

III - PHOTOCONDUCTIVITE NEGATIVE - PHENOMENE DE QUENCHING.

Dans le cas d'une double illumination par de la lumière blanche et de la lumière monochromatique, il arrive que l'effet de la lumière monochromatique soit de diminuer le signal de photoconductivité intrinsèque induit par la lumière blanche. Dans ce cas, le signal extrinsèque associé à la lumière monochromatique est déphasé de 180° par rapport au signal intrinsèque : on a un phénomène de photoconductivité négative. De tels effets n'ont pas été observés dans nos expériences sur le silicium, mais dans des expériences annexes réalisées avec du germanium^(32,33). Un échantillon de germanium dopé avec $3 \cdot 10^{13}$ Sb/cm³, irradié à 4°K avec des électrons de 1,5 MeV montre, après irradiation, une photoconductivité relativement faible : on remarque dans le spectre de photoconductivité un niveau situé à $E_c - 0,55$ eV (2,25 μ). Le signal de photoconductivité est plus important dans le cas d'une double illumination en lumière blanche et lumière monochromatique, mais le signal extrinsèque est maintenant négatif par rapport au signal intrinsèque ; l'enregistrement du signal extrinsèque révèle l'existence

d'un niveau situé à 0,20 eV de l'une des bandes du germanium. De tels phénomènes ont également été observés par R.C. Newman, W.W. Woodbury et H.H. Tyler⁽³⁴⁾ dans le cas du germanium dopé au manganèse : ces phénomènes sont généralement observés dans le cas où des doubles accepteurs sont présents dans le cristal, ces doubles accepteurs se comportant souvent comme des pièges à trous. Dans ces conditions, l'interprétation est la suivante :

- (1) l'excitation intrinsèque produit des électrons libres et des trous piégés ;
- (2) la recombinaison des électrons avec les trous piégés est lente : dans ces conditions, à l'équilibre sous illumination intrinsèque, on a une population importante d'électrons dans la bande de conduction ;
- (3) la lumière monochromatique a pour effet d'exciter les trous piégés dans la bande de valence : dans ce cas, la recombinaison entre les électrons et les trous excités est plus rapide qu'au (2) et la population d'électrons dans la bande de conduction à l'équilibre sous double illumination devient plus faible qu'au (2). Le signal intrinsèque est diminué sous l'effet de la lumière monochromatique : on a une photoconductivité extrinsèque négative.

Nos expériences dans le germanium^(32,33) irradié à 4°K montraient donc la présence d'un niveau situé à $E_v + 0,2$ eV, ce niveau étant un piège à trous. Ce niveau n'a pas été identifié. Ces effets de photoconductivité négative n'ont été observés que dans des échantillons assez purs ($3 \cdot 10^{13}$ Sb/cm³) irradiés avec des doses de l'ordre de $5 \cdot 10^{14}$ e/cm².

CHAPITRE II

DETAILS EXPERIMENTAUX

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

II - CRYOSTAT.

III - CONTRAINTE UNIAXIALE.

IV - IRRADIATION AUX ELECTRONS.

V - MONOCHROMATEUR.

VI - DETECTION DES SIGNAUX.

VII - CALCUL DE LA PHOTOCONDUCTIVITE A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES.

Chapitre II

DETAILS EXPERIMENTAUX

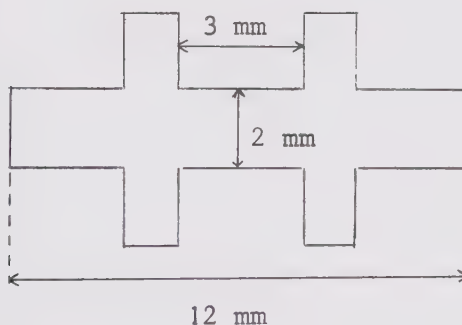
I - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Pour les expériences décrites dans la quatrième partie, nous avons utilisé des plaquettes de silicium orientées de manière préférentielle, qui nous ont été fournies par la Société Industrielle de Liaisons Electriques (SILEC).

Ces plaquettes, d'épaisseur environ 1 mm, sont découpées dans des cristaux de silicium contenant de l'ordre de $\sim 10^{18}$ atomes d'oxygène/cm³ (cristaux tirés). L'influence de la teneur en oxygène ayant été trouvée au préalable négligeable^(11,12,35), ces cristaux conviennent à nos expériences : ils sont dopés avec du bore ou de l'aluminium et leur résistivité à la température ordinaire avant irradiation est de l'ordre de 1 Ω -cm.

Dans ces plaquettes, on découpe les échantillons avec une machine à ultrasons Mullard. L'outil de découpe constitue la reproduction en creux de l'échantillon dont la forme est représentée ci-dessous.

Fig. 1



L'orientation préalable de l'échantillon se fait aux rayons X (diagramme de Laue en retour) à quelques degrés près. Après la découpe, pour obtenir une bonne surface optique, l'échantillon est poli avec de la poudre abrasive sur disque de laiton, puis avec de la poudre d'alumine fine sur de la toile tendue. Il est ensuite attaqué chimiquement par un mélange d'acides (CP_4 : 3 HF ; 5 HNO_3 ; 3 CH_3COOH).

Les contacts sont réalisés en évaporant de l'aluminium aux extrémités des bras de l'échantillon et en soudant des fils d'or de 0,15 mm de diamètre par thermocompression en utilisant une technique de chauffage local⁽³⁶⁾. Les contacts sont considérés comme ohmiques s'ils ne se redressent pas à la température ordinaire. L'échantillon est soudé au porte-échantillon de cuivre par de l'indium. Un thermocouple chromel-constantan, soudé à l'un des bras de l'échantillon, permet de mesurer sa température.

Pour les expériences décrites dans la cinquième partie, les cristaux de silicium utilisés sont de deux types : du silicium tiré de résistivité égale à 50 Ω -cm contenant $\sim 10^{18}$ oxygène/cm³ et du silicium zone flottée de très haute résistivité (> 2000 Ω -cm dopé phosphore) et de très faible teneur en oxygène $\sim 10^{15}$ O/cm³ (teneur indiquée par la durée de vie des porteurs dans l'échantillon avant diffusion de lithium et le nombre de spins dans la bande de résonance R.P.E. de LiO⁽³⁷⁾).

Les diffusions de lithium dans ces échantillons ont été réalisées par les laboratoires de la Radiotechnique (Suresnes). Deux méthodes ont été employées : la première, utilisée pour des concentrations de lithium $\sim 10^{17}$ Li/cm³, consiste à évaporer du lithium (15 à 25 μ) sur les deux faces de l'échantillon, puis à faire un recuit à 350°C sous atmosphère d'argon.

La deuxième méthode est utilisée pour des concentrations de lithium $\sim 5 \cdot 10^{15}$ Li/cm³. La diffusion est faite dans un bain étain-lithium (Sn = 99,5 %, Li = 0,5 %). Elle se fait à 350°C durant trois jours, sous légère pression d'argon.

Les contacts électriques sur les échantillons diffusés au lithium ont été réalisés à l'aide de l'alliage "Wetalloy 232"⁽³⁸⁾ provenant des laboratoires Victor King. Il s'agit d'un alliage Hg-In-Tl qui mouille le silicium et permet de faire des contacts ohmiques sans qu'il soit nécessaire de faire subir aucun traitement thermique à l'échantillon.

II - CRYOSTAT.

Le cryostat utilisé⁽³⁹⁾ (fig. 2) comporte deux vases et un tube central. Le premier vase est destiné à recevoir de l'azote liquide et le second de l'hélium (ou de l'hydrogène ou de l'azote) liquide. De l'hélium (ou de l'hydrogène ou de l'azote) gazeux est introduit dans le tube ; il se refroidit par contact thermique

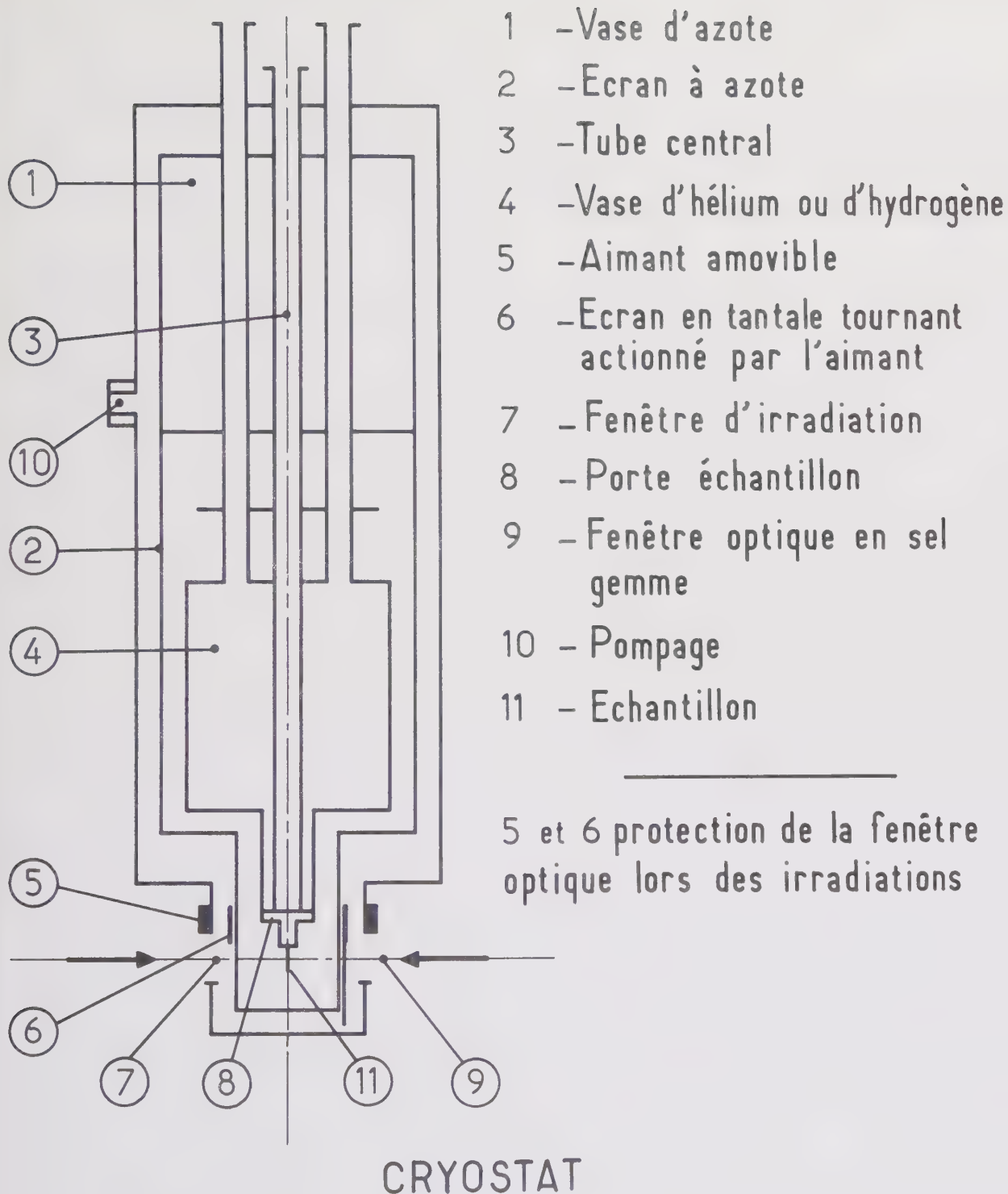


Fig. 2

avec le deuxième vase et se condense (quelques cm^3) à l'extrémité du tube central fermé par le porte-échantillon. Les traitements de recuit sont réalisés en pompant sur le tube central et en chauffant l'échantillon à l'aide d'une résistance bobinée vitrifiée Sfernice (1000Ω , 5 W) qui est soudée au porte-échantillon.

III - CONTRAINTE UNIAXIALE.

Une contrainte uniaxiale peut être appliquée à l'échantillon à l'aide du système schématisé sur la figure 3. La pression exercée par une vis sur un piston est transmise par de l'huile (Lockheed) à une tige qui vient comprimer l'échantillon sur le porte-échantillon. La pièce de contre-pression est un cylindre d'inox fin où l'on a ménagé de larges fentes verticales. L'épaisseur de l'inox et la largeur des fentes ont été choisies de manière à réaliser à la fois une résistance mécanique suffisante de la pièce et des pertes thermiques par conduction minimum. Cependant, les pertes thermiques apportées au cryostat par le système ne permettent pas de travailler à la température de l'hélium liquide. A l'hydrogène liquide, l'autonomie du cryostat avec le système est d'environ 20 heures.

Ce système permet d'appliquer à l'échantillon des pressions qui peuvent atteindre $\sim 3500 \text{ kg/cm}^2$. Au-delà, la probabilité de casser l'échantillon est élevée. La pression d'huile est mesurée par un manomètre.

IV - IRRADIATION AUX ELECTRONS.

Les irradiations sont réalisées avec un accélérateur Van de Graaff (3 MeV) à 4°K, 20°K, 77°K, 300°K, l'échantillon se trouvant toujours à l'intérieur du cryostat. Un petit écran en tantale, fixé au porte-échantillon, protège les contacts de l'échantillon, et seule la partie centrale de l'échantillon est irradiée. Les vides du cryostat et de l'accélérateur sont séparés par une fenêtre en kapton. Cette fenêtre est recouverte d'un écran en tantale percé d'un trou (32 mm^2), relié électriquement à la masse de l'accélérateur et isolé du cryostat. C'est ce trou qui définit la section du faisceau pénétrant dans le cryostat et donc le flux d'électrons par cm^2 reçu par l'échantillon. L'écran de tantale percé est recouvert d'une couche de ZnS (+ Cu). On repère le faisceau à l'aide d'une caméra de télévision qui permet d'observer la fluorescence de ZnS excité par les électrons. L'intensité du faisceau est mesurée par un micro-ampèremètre placé

entre la masse du Van de Graaff et le cryostat ou intégrée par un intégrateur Elcor. Elle est choisie de manière à ce que l'élévation de température de l'échantillon soit inférieure à 1°C aux températures de l'hélium liquide et de l'hydrogène liquide ($I < 0,1 \mu\text{A}$) et inférieure à 15°C à la température de l'azote liquide ou la température ordinaire ($I < 10 \mu\text{A}$). La fenêtre optique (NaCl) du cryostat est protégée par un écran de tantale que l'on peut intercaler entre elle et l'écran à azote. Cet écran de tantale est fixé à une pièce de fer qu'il est possible de faire tourner à l'aide d'aimants extérieurs au cryostat.

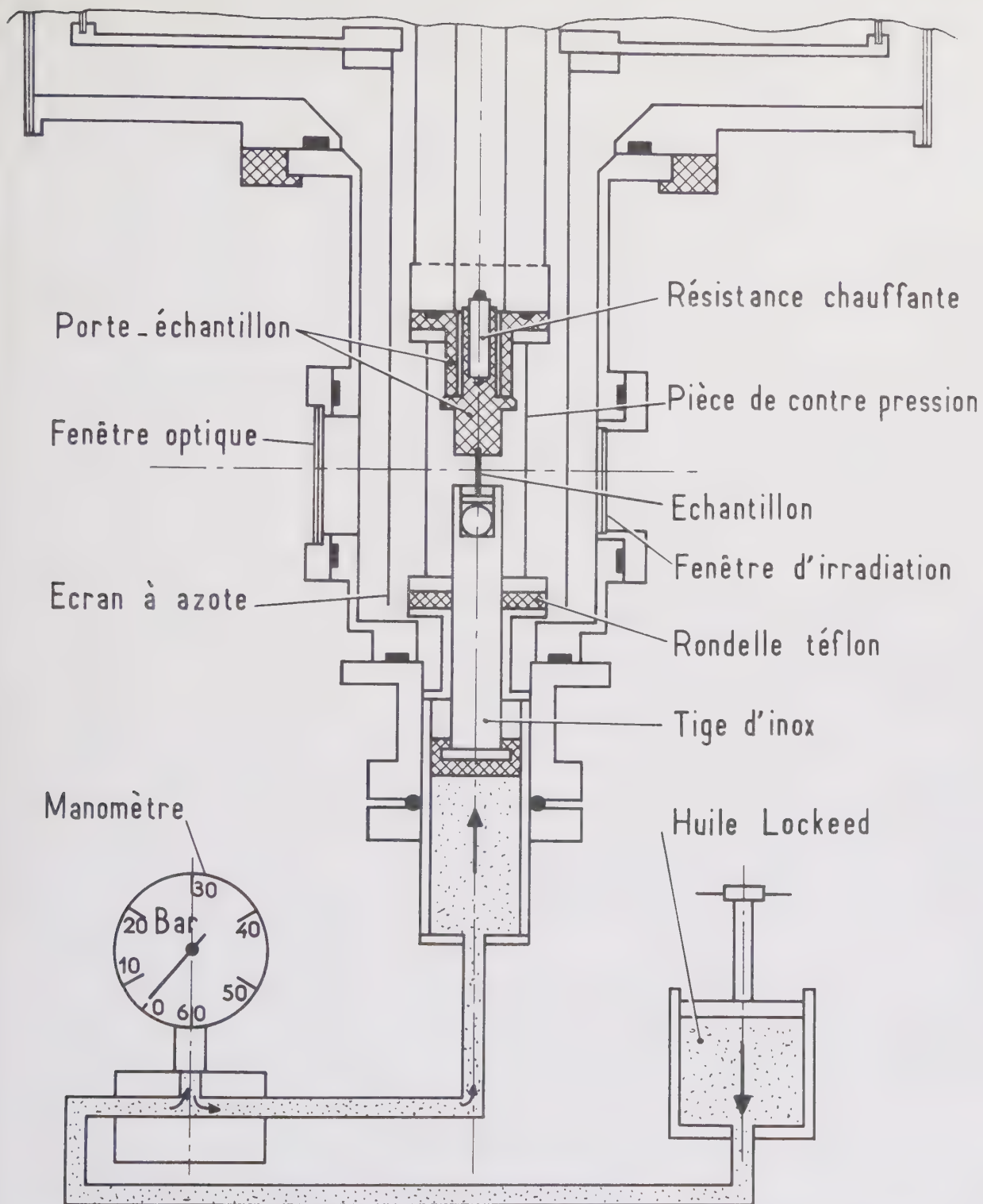
V - MONOCHROMATEUR.

Le monochromateur utilisé (Coderg) est un monochromateur à réseaux équipé d'une source global stabilisée et de filtres convenables dont l'ouverture est $f/5$. Nous l'avons généralement utilisé avec des fentes très ouvertes, ce qui correspond à une résolution $\sim 0,05$ microns. Une platine de sortie permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon à travers la fenêtre de NaCl du cryostat. Le dernier miroir de cette platine est troué et la portion de faisceau qui est interceptée à travers ce trou est focalisée sur un thermocouple (Perkin-Elmer). On réalise ainsi simultanément les mesures de l'intensité lumineuse et de la photoconductivité.

Un polariseur à grille d'or (Perkin-Elmer 186-0240), qui polarise la lumière infrarouge dans la gamme des longueurs d'ondes utilisées à mieux que 98 %, est placé sur le trajet du faisceau. Il importe de le placer avant le miroir troué, de manière à ce que le signal donné par le thermocouple soit proportionnel à l'intensité réelle de la lumière polarisée reçue par l'échantillon, compte-tenu de la polarisation par le réseau du monochromateur.

Le monochromateur et la platine de sortie sont pompés avec une pompe primaire suivie d'un piège à zéolithe, de manière à réduire l'influence de l'absorption atmosphérique (CO_2 , vapeur d'eau, etc...).

L'illumination de l'échantillon par la lumière monochromatique provoque des variations de potentiel aux bornes de l'échantillon qui varient entre $\frac{\Delta V}{V} \sim 10^{-7}$ et $\frac{\Delta V}{V} \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Le signal de photoconductivité est linéaire en fonction de l'intensité de la lumière monochromatique dans la gamme des intensités lumineuses qui ont été utilisées. Le signal extrinsèque induit par des photons d'énergie inférieure à la valeur du gap du silicium a le même signe que le signal intrinsèque,



DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR APPLIQUER
UNE CONTRAINTE UNIAXIALE

Fig - 3

sauf dans un type particulier d'expérience décrite dans le chapitre IV (irradiation à la température de l'azote liquide, illumination simultanée de l'échantillon avec de la lumière blanche et de la lumière monochromatique).

Les effets de la lumière parasite sont négligeables. L'illumination par de la lumière blanche est réalisée avec l'ampoule d'une lampe de poche alimentée par une batterie de six volts à travers un rhéostat.

VI - DETECTION DES SIGNAUX.

Le dispositif expérimental est schématisé figure 4. L'intensité lumineuse et la photoconductivité sont mesurées simultanément. Le signal du thermocouple est envoyé sur un transformateur adaptateur d'impédance (P.A.R., modèle AM 1) puis sur un amplificateur (P.A.R., modèle CR 4), enfin sur un amplificateur lock-in (P.A.R., modèle HR 8 ou 121).

Le signal de photoconductivité, étant donnée la grande impédance de l'échantillon à basse température, est envoyé d'abord sur un électromètre (Keithley, modèle 603 ou 610 A), puis sur un amplificateur lock-in (P.A.R., modèle HR 8) équipé d'un préamplificateur à grande impédance type A.

Les sorties des deux amplificateurs lock-in sont connectées à un ratiomètre (P.A.R., modèle RC 10) qui envoie le rapport entre le signal de photoconductivité et le signal du thermocouple sur un enregistreur. Ce rapport donne la photoconductivité par unité d'énergie lumineuse incidente. Pour tracer les spectres, nous avons ensuite multiplié par le quantum d'énergie, ce qui donne la photoconductivité par photon incident $\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma N} \right)$.

Le faisceau de lumière est modulé avec une fréquence égale à 10 Hz ou à 15 Hz. Cet ordre de grandeur est limite, car le temps de réponse du thermocouple est de l'ordre de 0,1 seconde, et bien souvent les temps de réponse de photoconductivité sont du même ordre.

La capacité d'entrée de l'électromètre Keithley 610 A étant égale à 30 pF, les résistances d'échantillons doivent être inférieures à $\sim 3.10^9 \Omega$ pour que la constante de temps de l'étage d'entrée comprenant l'échantillon soit inférieure à la période de modulation égale à 1/10 s. Cette valeur maximum de résistance d'échantillon est ce qui limite les doses d'irradiation dans la plupart des cas. Dans le cas d'irradiations à 20°K ou 4°K, les doses sont obligatoirement très légères.

Dans le cas où la résistance d'échantillon est supérieure à $3.10^9 \Omega$, les spectres de photoconductivité sont enregistrés avec une double illumination de lumière monochromatique et de lumière blanche.

Ces cas seront signalés dans la présentation des résultats.

VII - CALCUL DE LA PHOTOCONDUCTIVITE A PARTIR DES DONNEES EXPERIMENTALES.

Le schéma de montage est indiqué sur la figure 4 ; le faisceau infrarouge haché à la fréquence de 10 Hz tombe sur l'échantillon dont la résistance dans le noir est R . L'échantillon est mis en série avec une pile de force électromotrice V_o et une résistance de charge R_S .

La tension V_E aux bornes de l'échantillon est :

$$V_E = \frac{R V_o}{R + R_S} \quad (1)$$

Lorsque le faisceau infrarouge tombe sur l'échantillon, il provoque une variation de résistance ΔR . Il en résulte une variation ΔV_E : c'est cette variation ΔV_E qui est détectée par le système électromètre-détection synchrone. Nous nous sommes toujours placés dans des conditions de faible photoconductivité pour lesquelles :

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \left| \frac{\Delta R}{R} \right| \ll 1$$

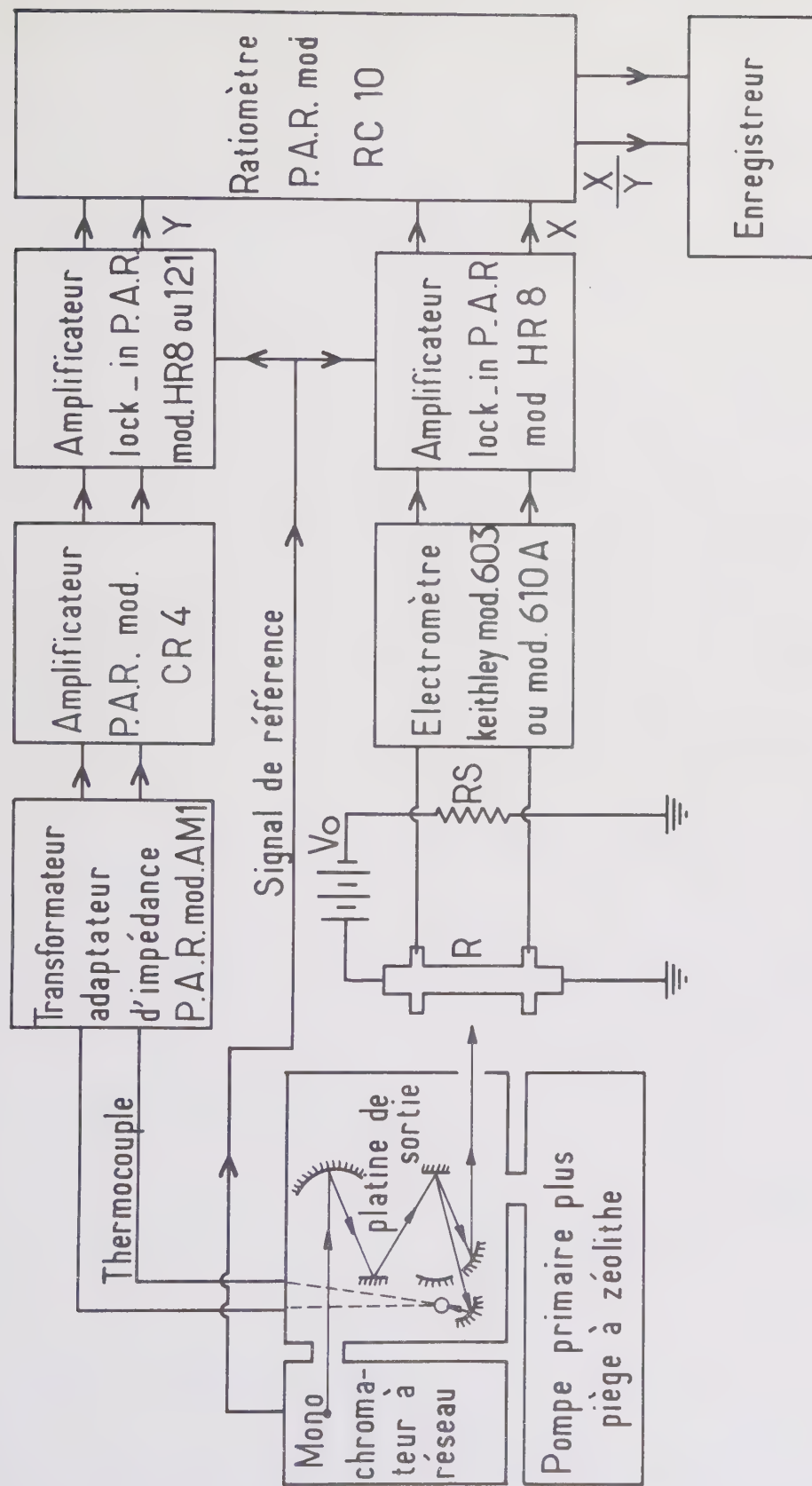
Dans ces conditions, nous obtenons la variation ΔV_E en fonction de ΔR en différenciant l'équation (1) :

$$\Delta V_E = \Delta R \frac{R_S V_o}{(R + R_S)^2} \quad (2)$$

et :

$$\left| \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \right| = \left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{(R + R_S)^2}{R R_S} \frac{\Delta V_E}{V_o} \quad (3)$$

En ce qui concerne le choix de R_S , on peut remarquer que les conditions de



DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Fig. 4

sensibilité maximum sont obtenues pour $R = R_S$. (Dans ce cas : $\frac{d \frac{\Delta V_E}{\Delta R}}{d R_S} = 0$.)
Cependant, il est parfois avantageux, pour diminuer le bruit de fond, de se placer dans des conditions de courant constant $R_S \gg R$ (en pratique, $R_S \approx 10 R$).

Dans le cas où $\frac{R}{R_S} \ll 1$, l'équation (3) devient l'équation (3') :

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \left(2 + \frac{R_S}{R} \right) \frac{\Delta V_E}{V_O} \quad (3')$$

Les expériences ont été réalisées avec la condition $R_S > R$. Suivant les grandeurs comparées de R et de R_S , nous avons utilisé la relation (3) ou la relation (3').

Dans les cas différents de nos expériences où la photoconductivité n'est pas faible, la relation entre $\Delta \sigma$ et ΔV_E n'est généralement pas linéaire et est relativement complexe. On peut toutefois distinguer⁽⁴⁰⁾ trois régimes qui sont utilisés expérimentalement et pour lesquels la relation est plus simple : ces trois régimes diffèrent par la valeur de la résistance de charge. Ce sont :

- un régime à champ constant : $R_S \ll R$. Dans ce cas, la relation est linéaire et prend la forme :

$$\Delta \sigma = \frac{\Delta V_E}{V_O} \frac{R_S}{R_S}$$

- un régime à courant constant $R_S \gg R$. Dans ces conditions :

$$\Delta \sigma = \frac{\Delta V_E R_S}{(R - \Delta R) (V_O (R - \Delta R) - \Delta V_E R_S)}$$

- Un régime de sensibilité maximum pour lequel $R_S = \sqrt{R(R - \Delta R)}$. Dans ces conditions, le signal maximum :

$$(\Delta V_E)_M = \frac{V_O}{2} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \frac{1}{1 + \sqrt{1 + \frac{\Delta \sigma}{\sigma}}}$$

CHAPITRE III

ETUDE DU SILICIUM DE TYPE P. MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS INTERSTITIELS :

BORE INTERSTITIEL - ALUMINIUM INTERSTITIEL

I - INTRODUCTION.

II - IDENTIFICATION DU DEFAUT.

III - CONFIGURATION MICROSCOPIQUE DES DEFAUTS D_i .

IV - CONCLUSION.

Chapitre III

ETUDE DU SILICIUM DE TYPE P. MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS INTERSTITIELS :

BORE INTERSTITIEL - ALUMINIUM INTERSTITIEL

I - INTRODUCTION.

Dans l'étude des défauts du silicium créés par irradiation aux électrons, il y a peu d'informations disponibles sur les défauts de type interstitiel : ceci est en contraste avec les connaissances qui concernent les lacunes. La lacune elle-même a été longuement étudiée⁽⁴¹⁾ et ses propriétés, ainsi que celles des complexes défaut-lacune formées par migration de lacune, ont été clairement définies^(1,42,43). Cependant, des expériences récentes^(1,42,43) ont jeté quelque lumière sur les défauts interstitiels, bien que le silicium interstitiel lui-même n'ait pas été clairement identifié.

C'est aux études de résonance paramagnétique électronique réalisées par G.D. Watkins^(1,42,43) que l'on doit pratiquement toutes les informations actuellement disponibles sur les défauts interstitiels. Il apparaît, dans ces études, que le silicium interstitiel est mobile dans le silicium de type p à des températures aussi basses que 4°K. Cet interstitiel mobile change de place avec un atome de dopant en position substitutionnelle, et le défaut créé par ce mécanisme, et que l'on observe, est un atome de dopant en position interstitielle. L'interstitiel d'aluminium, qui est le défaut interstitiel que G.D. Watkins a le plus étudié, peut être produit par des irradiations réalisées à des températures inférieures et égales à 300°K. Il est déjà produit à la température de 4°K. Son taux de production varie de manière compliquée avec la température : il a des valeurs comparables à 20°K et à 300°K, mais beaucoup plus faibles à $\sim 100^\circ\text{K}$. (Une irradiation à 20°K produit principalement, et dans des proportions comparables, des lacunes et des interstitiels d'aluminium, tandis qu'une irradiation à 100°K produit plutôt d'autres centres, l'un d'eux étant la dilacune VV^+ et les autres étant les centres E.P.R. non identifiés désignés par G.D. Watkins SiG 12 et SiG 14. Lorsque le défaut est observé à 20°K, le niveau de Fermi étant fixé à la position du niveau du dopant accepteur à $E_v + 0,05 \text{ eV}$, son état de charge est

doublement positif. Dans cet état de charge, le défaut a la symétrie du groupe $T_d^{(44)}$. Si on illumine l'échantillon avec de la lumière blanche (intrinsèque) ou si on l'irradie très légèrement à basse température, on peut réduire la concentration du centre Al_i^{++} d'au moins un facteur deux⁽⁴⁵⁾, ce qui indique qu'un autre état de charge du défaut peut exister dans ces conditions expérimentales. Les interstitiels de dopant sont stables jusqu'à des températures $\sim 250^\circ C$. L'hypothèse de la mobilité du silicium interstitiel à basse température dans les matériaux de type p et le piégeage de cet interstitiel par les atomes de dopant signifie que les impuretés de dopant affecteront la nature des défauts formés, même à des températures d'irradiation aussi basses que $4^\circ K$.

D'un autre côté, la mobilité de la lacune ne se produit qu'à plus haute température. Dans le silicium de type p, la lacune (dans son état de charge neutre) est immobile au-dessous de $\sim 150^\circ K^{(1,42,43)}$. Toutefois, il est possible que d'autres états de charge de la lacune puissent exister sous irradiation et donc qu'il puisse se produire une mobilité de lacune sous irradiation à des températures inférieures à $150^\circ K$. Cependant, dans son état de charge doublement négatif étudié dans le silicium de type n, la lacune ne devient mobile que vers $\sim 60^\circ K^{(1,42,43)}$. Bien que des effets aient été attribués à une mobilité de lacune sous irradiation à des températures aussi basses que $\sim 20^\circ K^{(12)}$ dans le silicium de type n et $\sim 60^\circ K$ dans le silicium de type p⁽¹²⁾, seule la mobilité de l'interstitiel à des températures inférieures à $60^\circ K$ a été mise en évidence dans le silicium de type p. Il s'ensuit que dans l'endommagement par irradiation aux électrons à basse température ($< 50^\circ K$) du silicium de type p, la formation de défauts non intrinsèques est contrôlée par des effets d'interstitiel.

Dans les études par photoconductivité du silicium de type p irradié, l'un des niveaux dominants se trouve à $\sim E_v + 0,4 \text{ eV}^{(10,11,12,13)}$. V.S. Vavilov et ses collaborateurs⁽¹¹⁾ ont trouvé que le taux d'introduction de ce niveau dépendait de la concentration de l'accepteur et ils en ont déduit que le défaut associé faisait intervenir un (ou des) atome d'accepteur. K. Matsui et P. Baruch^(12,35) ont trouvé que ce niveau pouvait être produit par irradiation à $20^\circ K$ dans les matériaux dopés avec du bore, du gallium ou de l'aluminium, et ils en ont conclu que l'interstitiel de silicium intervenait dans la production du défaut. Ils ont également supposé que le défaut en question était un atome de bore en position

interstitielle : l'observation du niveau dans les matériaux dopés avec d'autres accepteurs serait due au bore résiduel. (L'élimination du bore est assez difficile, ce qui est dû à une grande différence des coefficients de distribution : 0,8 pour le bore ; 0,002 pour l'aluminium et 0,008 pour le gallium⁽⁴⁶⁾.)

Dans un article dont le sujet principal était l'étude de la dilacune, L.J. Cheng⁽¹⁰⁾ présenta des résultats concernant ce niveau dans le silicium dopé au bore, résultats qui étaient obtenus en appliquant une contrainte uniaxiale à l'échantillon. Du fait qu'il n'observait pas de dichroïsme (Vr.Tab.1,p.50) dans le spectre de photoconductivité pour une contrainte (100), il déduisit que la symétrie du défaut considéré était une symétrie (111). Nous nous sommes proposé d'étudier ce niveau et d'identifier, dans la mesure du possible, le défaut responsable. Pour cela, nous avons développé l'utilisation d'une contrainte uniaxiale pour le silicium dopé au bore et à l'aluminium, et nous avons aussi successivement étudié l'influence du dopant, de la température d'irradiation et de différents traitements de recuit sur ce niveau d'énergie ; nos résultats nous ont conduit à la conclusion que le défaut responsable était un atome de dopant en position interstitielle. Nous proposons également un modèle de configuration du défaut en accord avec les résultats obtenus dans les expériences de contrainte uniaxiale.

II - IDENTIFICATION DU DEFAUT.

A. Influence du dopant sur le spectre de photoconductivité.

Mesuré à 77°K, le spectre de photoconductivité d'un échantillon de silicium de type p irradié à la température ordinaire a typiquement l'allure du spectre (d) de la figure 5. Les principales caractéristiques de ce spectre sont :

- 1°/ une bande de photoconductivité avec un maximum à 0,32 eV ;
- 2°/ une augmentation importante de la photoconductivité (= un niveau important de photoconductivité) dans la région $\sim 0,4$ eV. Le premier de ces traits -"la bande"- a été associé à la dilacune par L.J. Cheng⁽¹⁰⁾ : sa forme peut être expliquée par une transition entre deux niveaux de la dilacune, le plus bas étant en équilibre thermique avec la bande de valence. Dans ces conditions, la section d'interaction entre un photon et l'électron qui est excité est la même que dans le cas d'une transition d'absorption entre deux niveaux discrets : on obtient une

"bande", et d'autre part cette transition donne de la photoconductivité puisque le trou créé dans le niveau le plus bas de la dilacune est immédiatement éjecté dans la bande de valence.

Le second trait - l'augmentation de photoconductivité dans la région $\sim 0,4$ eV - est l'objet de notre étude. Nous appellerons défauts D_i les défauts qui sont associés à cette augmentation de photoconductivité.

La photoconductivité étant un processus additif, le signal de photoconductivité dans la région comprise entre 0,3 eV et les énergies supérieures peut être dû aussi bien à l'ionisation des défauts D_i qu'à l'ionisation d'autres défauts. Il est donc nécessaire de déterminer la forme exacte du spectre associé à la transition d'un trou du niveau du défaut D_i vers la bande de valence, si nous voulons étudier l'influence des atomes de dopant sur cette transition. Ceci peut se faire à l'aide des expériences de contrainte uniaxiale : l'application d'une contrainte à l'échantillon à 80°K provoque l'apparition d'un dichroïsme⁽⁴⁷⁾ du spectre de photoconductivité que l'on peut attribuer à une réorientation électronique des défauts. Comme cela a été montré précédemment⁽¹³⁾, des mesures de dichroïsme permettent de déterminer sans ambiguïté la forme d'une transition. C'est ainsi que nous avons déterminé la forme de la transition associée aux défauts D_i : cette détermination est présentée sur les figures 6 et 7 pour des échantillons dopés respectivement avec de l'aluminium et du bore. Les spectres désignés $\perp$ ou $\parallel$ sont les spectres de photoconductivité d'un échantillon sous contrainte uniaxiale réalisés en lumière polarisée, dans le cas où la direction de polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de la contrainte.

Les défauts D_i commencent à s'ioniser dans la région $\sim 0,350$ eV. Donc la photoconductivité totale (P) pour une énergie de photon supérieure à 0,350 eV peut être considérée comme la somme d'une photoconductivité qui correspond à l'ionisation des défauts D_i (P_{D_i}) et d'un "fond" possible de photoconductivité associé à l'ionisation d'autres défauts du cristal (P_f). Lorsque la lumière est polarisée parallèlement à la direction de contrainte, on peut écrire, pour les énergies de photon supérieures à 0,350 eV :

$$P_{\parallel}(E) = P_{\parallel D_i}(E) + P_{\parallel f}(E) \quad (1)$$

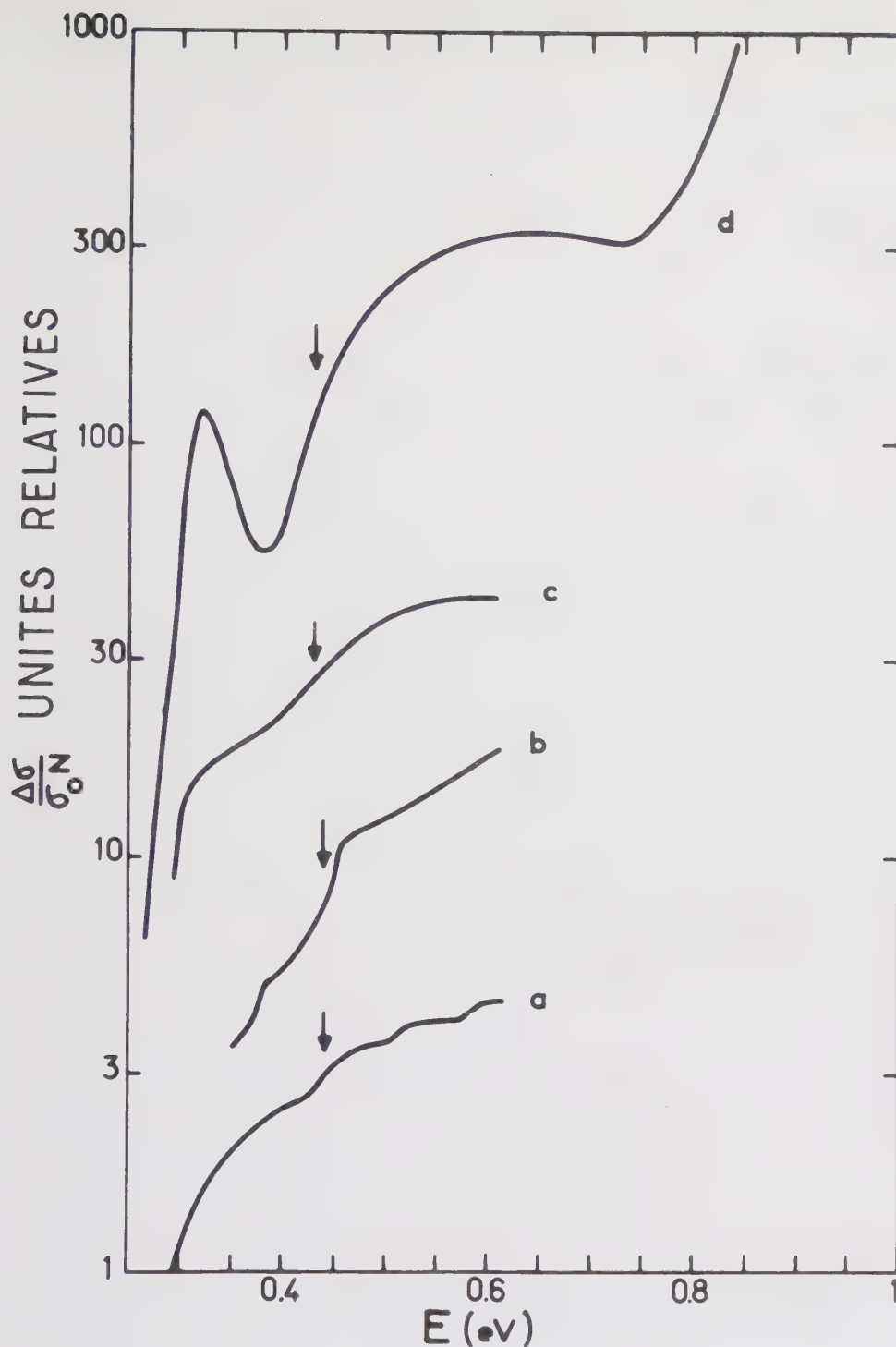


Fig. 5 — Influence de la température d'irradiation sur l'introduction des défauts D_i dans le silicium dopé au bore.

- a) $T_{irr} = 4^\circ K$ $\Phi = 1,25 \cdot 10^{16} e/cm^2$ de 1,5 MeV
 b) $T_{irr} = 20^\circ K$ $\Phi = 7 \cdot 10^{16} e/cm^2$ de 1,5 MeV
 c) $T_{irr} = 77^\circ K$ $\Phi = 1,2 \cdot 10^{17} e/cm^2$ de 1,5 MeV
 d) $T_{irr} = 300^\circ K$ $\Phi = 5 \cdot 10^{17} e/cm^2$ de 1,5 MeV

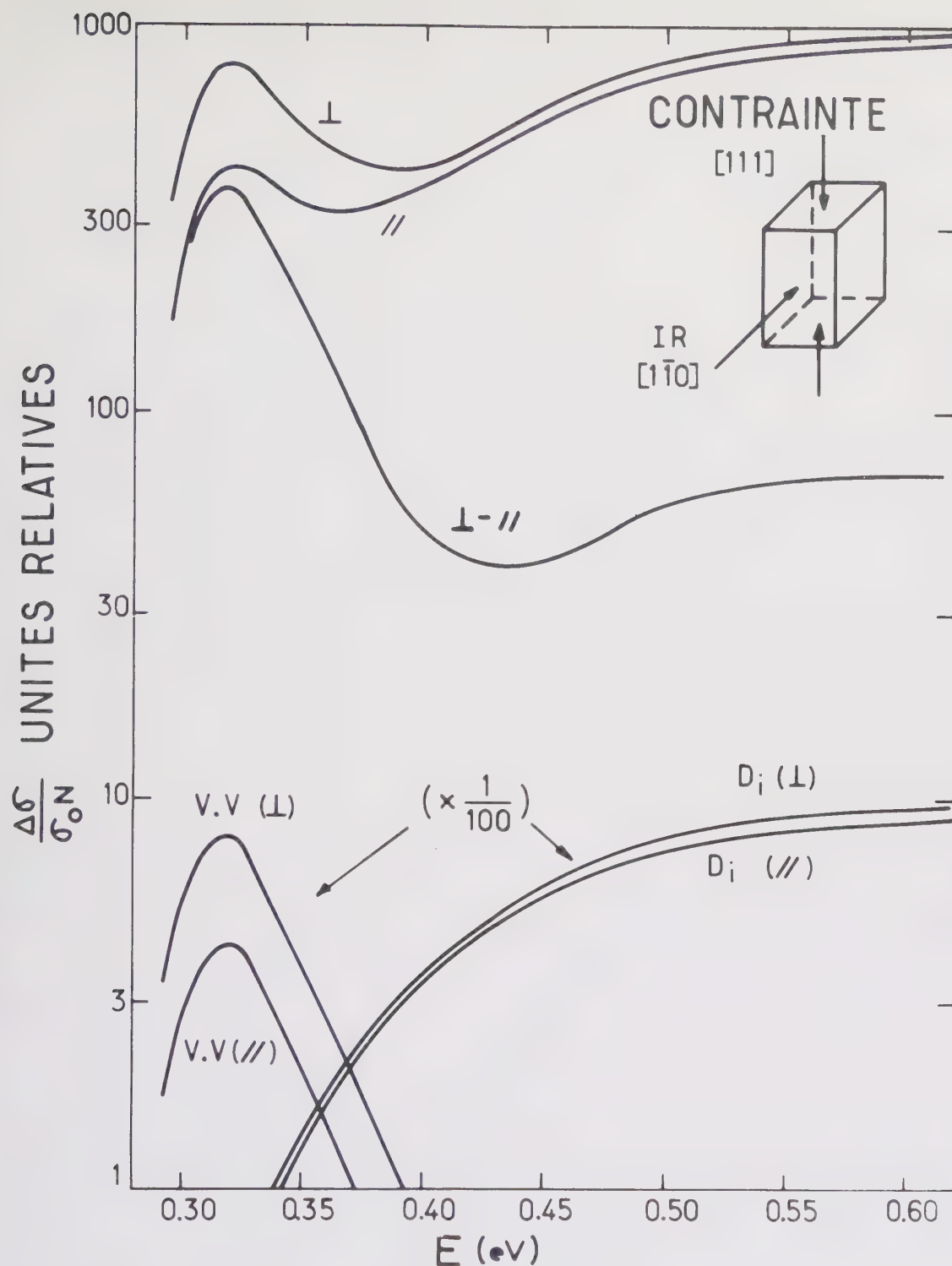


Fig. 6 — Détermination de la forme de la transition associée aux défauts D_i : silicium dopé aluminium irradié à 77°K avec 4×10^{17} e/cm² de 1,5 MeV. Spectres de photoconductivité relevés à 77°K après recuit à la température ordinaire

contrainte = 2240 kg/cm²

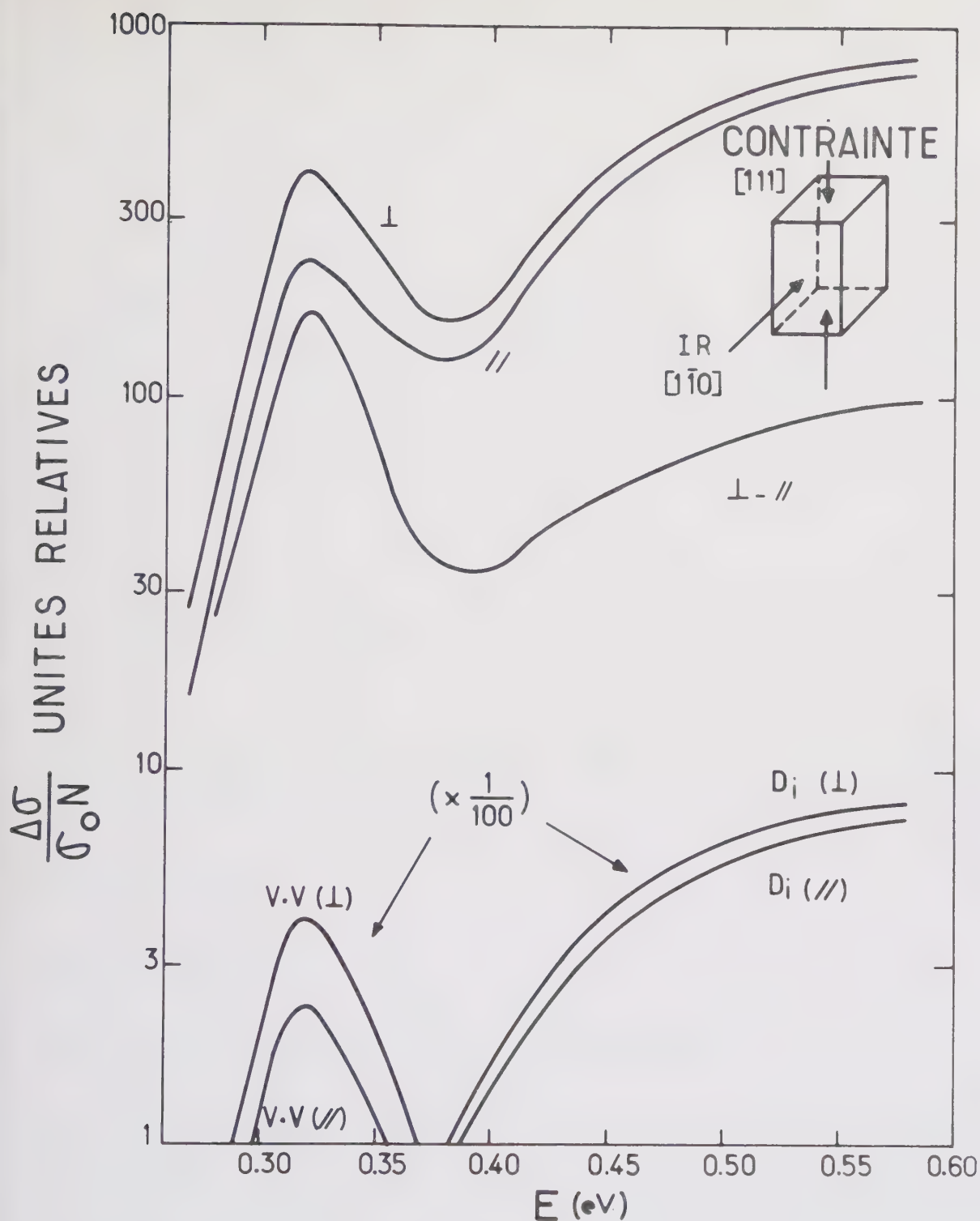


Fig. 7 — Détermination de la forme de la transition associée aux défauts D_i : silicium dopé bore irradié à 300°K avec 5×10^{17} e/cm² de 1,5 MeV. Spectres de photoconductivité relevés à 77°K.
contrainte = 1700 kg/cm²

lorsque la lumière est polarisée perpendiculairement à la direction de contrainte,

$$P_{\perp}(E) = P_{\perp D_i}(E) + P_{\perp f}(E) \quad (2)$$

Si le défaut D_i donne lieu à un dichroïsme et si nous supposons que la seule origine de ce dichroïsme est une différence dans la population des différentes configurations du défaut, alors la forme de la transition doit être la même pour les deux directions de polarisation et le rapport de dichroïsme doit être constant pour toute énergie de photon. Si D est le rapport de dichroïsme de la transition associée au défaut D_i :

$$D = \frac{P_{\perp D_i}(E)}{P_{// D_i}(E)} = \frac{P_{\perp}(E) - P_{\perp f}(E)}{P_{//}(E) - P_{// f}(E)} \quad (3)$$

Dans notre cas, l'augmentation de photoconductivité étant très grande (un ordre de grandeur) pour $E \gtrsim 0,45$ eV, $P_f(E)$ est petit et il est raisonnable de prendre dans les équations :

$$P_{\perp f}(E) \approx P_{// f}(E) \quad (4)$$

Dans ces conditions :

$$P_{\perp}(E) - P_{//}(E) = P_{\perp D_i}(E) - P_{// D_i}(E) = \left(\frac{D - 1}{D} \right) P_{\perp D_i}(E) \quad (5)$$

et la différence $P_{\perp}(E) - P_{//}(E)$ (spectres désignés par $\perp - //$ dans les figures 6 et 7) donne la forme exacte de la transition de $\sim 0,45$ eV aux énergies supérieures (cette forme, désignée par D_i , est représentée dans le bas des figures 6 et 7).

Nous pouvons constater dans nos spectres que pour $E > 0,45$ eV :

$$P_{\perp}(E) = k(P_{\perp} - P_{//}) = k \left(\frac{D - 1}{D} \right) P_{\perp D_i}(E) \quad (6)$$

k étant une constante : dans ces conditions, le "fond" de photoconductivité pour

$E > 0,45$ eV est ~ 0 et l'hypothèse de l'équation (4) était raisonnable.

La même procédure est appliquée à la bande de photoconductivité associée à la dilacune. On trouve que le fond de photoconductivité (essentiellement dû aux défauts D_i) est égal à zéro pour $E \approx 0,30$ eV dans les échantillons dopés à l'aluminium et $E \approx 0,35$ eV dans les échantillons dopés au bore. La forme de la transition associée à la dilacune et désignée par V.V au bas des figures 6 et 7 est déterminée également par le spectre $\perp -//$.

Pour la région allant de $\approx E_v + 0,30$ eV dans les échantillons dopés à l'aluminium, ou $\approx E_v + 0,35$ eV dans les échantillons dopés au bore, à $E_v + 0,45$ eV, on a :

$$P_{\perp}(E) = P_{\perp D_i}(E) + P_{\perp V.V}(E) \quad (7)$$

$$\text{et } P_{//}(E) = P_{// D_i}(E) + P_{// V.V}(E) \quad (8)$$

où $P_{\perp D_i}(E)$ et $P_{// V.V}(E)$ sont les contributions respectives à la photoconductivité des défauts D_i et des dilacunes. Ces contributions sont comparables et la bande de la dilacune avec son propre dichroïsme doit être extrapolée et soustraite du spectre de manière à obtenir la forme exacte de la transition associée aux défauts D_i . Ceci introduit une incertitude dans la détermination du seuil de cette transition que nous évaluons à 0,010 eV pour les échantillons dopés au bore et 0,015 eV pour les échantillons dopés à l'aluminium. Le seuil de la transition se trouve ainsi situé à $E_v + 0,330$ eV $\pm$ 0,010 eV dans les échantillons dopés au bore et $E_v + 0,290$ eV $\pm$ 0,015 eV dans les échantillons dopés à l'aluminium. Etant donnée l'erreur sur la position du seuil de la transition, nous avons préféré choisir un autre point pour caractériser la position en énergie de la transition : nous avons arbitrairement choisi le point où 33 % du nombre maximum de trous que l'on excite hors des défauts D_i se trouvent dans la bande de valence⁽⁴⁸⁾. (Ce point est assez proche du seuil d'ionisation et la contribution à la photoconductivité de la dilacune y est pratiquement négligeable.)

Dans ces conditions, la position du "niveau d'énergie" associé aux défauts D_i est $E_v + 0,395$ eV pour les échantillons dopés à l'aluminium et $E_v + 0,430$ eV pour les échantillons dopés au bore. Nous estimons que l'erreur faite dans la

détermination est égale à $\pm 0,005$ eV pour les échantillons dopés au bore et $\pm 0,010$ eV pour les échantillons dopés à l'aluminium. L'erreur est plus grande dans le cas des échantillons dopés à l'aluminium, car la contribution de la lacune à la photoconductivité est égale à $E_v + 0,395$ eV qu'à $E_v + 0,430$ eV. Ces erreurs couvrent largement les variations observées pour différents échantillons dopés avec le même élément. La résolution du spectromètre dans cette gamme d'énergie est d'environ $0,005$ eV. La position du niveau est indépendante de la dose d'irradiation si les mesures sont faites à la même température. Nous n'avons pas non plus observé de déplacement du niveau en changeant la température de mesure de 77°K à 125°K . Dans le cas où les expériences sont faites à 20°K (et à plus forte raison à 4°K), les spectres obtenus alors qu'une contrainte uniaxiale est appliquée à l'échantillon ne permettent pas de déterminer avec suffisamment de précision (voir p. 42) la position du niveau d'énergie mais montrent toutefois que les défauts responsables du niveau sont les mêmes (les rapports de dichroïsme ont même sens et même grandeur comparés). Nous avons donc caractérisé à nouveau la position du niveau par le point où nous estimons que 33 % du nombre maximum de trous sont excités hors des défauts D_i . L'évaluation du fond de photoconductivité est faite en extrapolant le reste du spectre dans la région où les défauts D_i s'ionisent.

La différence dans la position du niveau d'énergie associé aux défauts D_i (mesuré à 77°K) entre les échantillons dopés à l'aluminium et les échantillons dopés au bore est mise en évidence dans la figure 8. Cette différence dans la position du niveau d'énergie lorsque le dopant est différent nous conduit à la conclusion que les atomes de dopant interviennent dans la nature des défauts D_i .

L'existence d'un niveau de photoconductivité situé dans la même région d'énergie a été également constatée pour des échantillons de silicium zone flottée (concentration en oxygène $\approx 10^{16}$ O/cm³) dopés au bore^(10,12,13), dopés à l'indium⁽¹³⁾ et pour des échantillons tirés dopés au gallium⁽¹²⁾. Il semble donc que de semblables défauts D_i se forment dans les cristaux de silicium de type p dopés avec n'importe quel accepteur du groupe III et que l'oxygène n'est pas nécessaire à la formation de ces défauts et ne rentre pas dans leur composition.

B. Influence de la température d'irradiation.

Les lacunes et les interstitiels deviennent mobiles dans le silicium à des

températures différentes^(1,42,43) : dans ces conditions, l'étude de l'influence de la température d'irradiation sur la formation d'un défaut donné permet d'avoir des informations sur le rôle des lacunes ou des interstitiels dans la formation de ce défaut. Nous avons trouvé que les défauts D_1 étaient introduits dans le cristal par des irradiations aux électrons réalisées aux températures de 4°K, 20°K, 77°K et 300°K. La figure 5 montre les spectres de photoconductivité obtenus après des irradiations avec des électrons de 1,5 MeV à ces températures, dans le cas d'échantillons de silicium dopés au bore : dans le cas d'irradiations à 4°K, 20°K, 77°K, les spectres de photoconductivité sont relevés à ces mêmes températures. Dans le cas d'irradiations à 300°K, les spectres sont relevés à 77°K.

La position du niveau d'énergie (indiqué par les flèches) introduit par des irradiations aux électrons à 77°K et 300°K est déterminée à l'aide des expériences de contrainte uniaxiale réalisées à 77°K, comme cela a été décrit au paragraphe A. Des mesures de dichroïsme ont été également réalisées à 20°K avec des échantillons dopés au bore : à ces températures, les niveaux de photoconductivité observés sont plus abrupts et légèrement déplacés vers les énergies supérieures. A 20°K, les doses d'irradiation étaient obligatoirement légères car une forte dose aurait rendu la résistance d'échantillon trop élevée pour notre système de détection. Dans ces conditions, la valeur du rapport signal sur bruit n'a pas permis une détermination numérique précise des rapports de dichroïsme. Cependant, leur sens et leur grandeur relatives sont les mêmes que dans le cas où la contrainte est appliquée à 77°K, montrant que les défauts en question sont les mêmes.

Des résultats semblables à ceux qui sont montrés dans la figure 5 ont été obtenus pour du silicium dopé à l'aluminium. Certains effets ont été attribués à une mobilité de la lacune sous irradiation à des températures aussi basses que 20°K^(12,35). Cependant, dans nos expériences, il est peu vraisemblable que beaucoup de lacunes aient été mobiles lors des irradiations à 20°K et 77°K des échantillons dont les spectres sont montrés dans la figure 5, car il n'y avait pratiquement pas de dilacunes immédiatement après l'irradiation. La présence des dilacunes était contrôlée par la bande de photoconductivité à 0,32 eV⁽¹⁰⁾ et cette bande était pratiquement absente dans les spectres mesurés à 4°K, 20°K et 77°K immédiatement après l'irradiation, alors qu'elle apparaissait dans les spectres mesurés à ces mêmes températures après recuit à la température ordinaire.

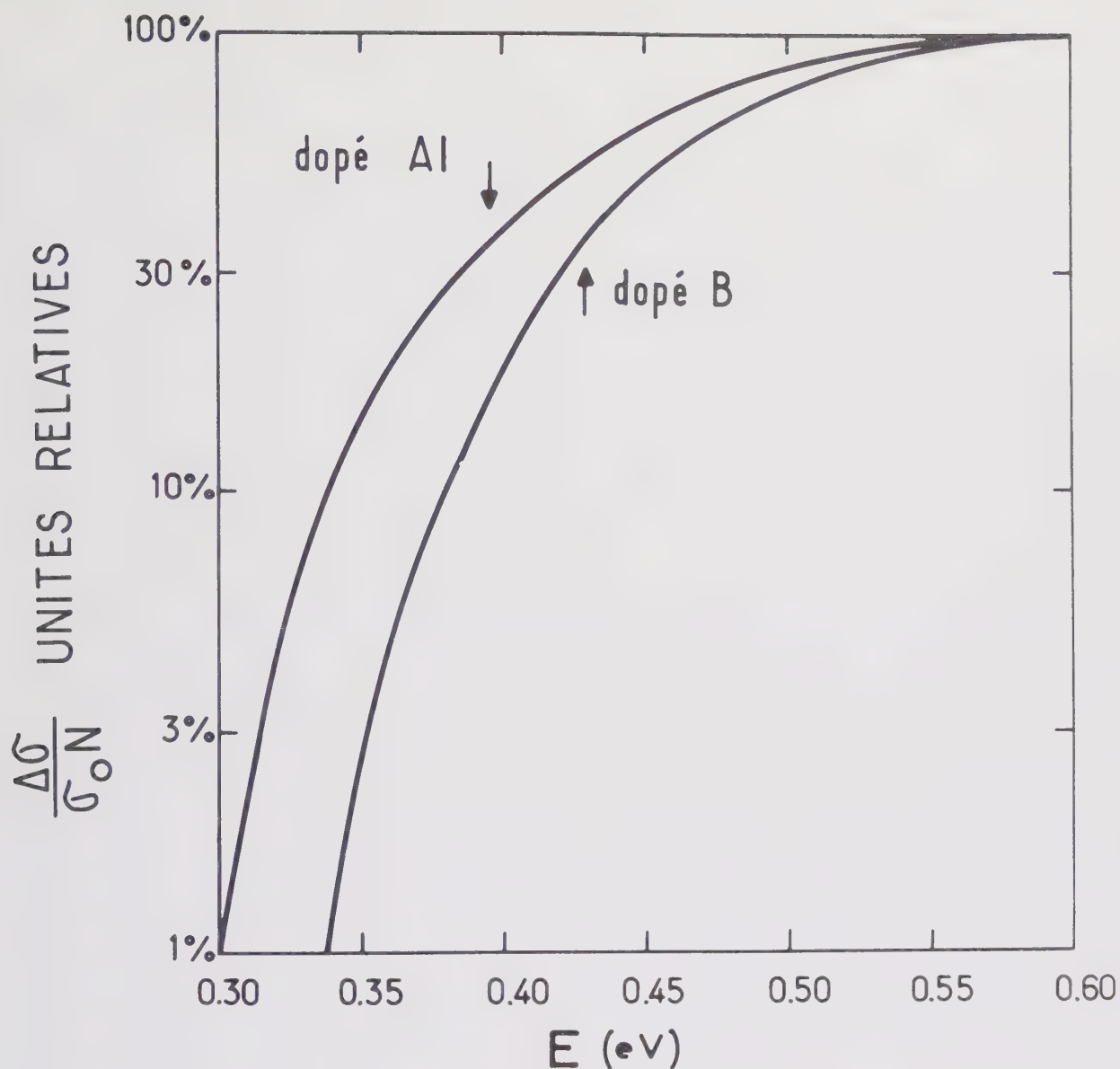


Fig. 8 – Comparaison des formes des transitions associées aux défauts D_i pour le silicium dopé à l'aluminium et pour le silicium dopé au bore. Les courbes déduites des fig. 6 et 7 sont normalisées au point d'abscisse 0,6 eV énergie au delà de laquelle la photoconductivité ne croît plus.

L'augmentation du nombre de dilacunes dans ce cas doit être prise comme une conséquence de la mobilité de la lacune à 160°K et de la formation d'associations de deux lacunes. La concentration des défauts D_i était pratiquement inchangée après le recuit à la température ordinaire. Cependant, l'absence de la bande de la dilacune à basse température n'a pas toujours été constatée et un nombre important de dilacunes semble avoir été produit directement par irradiation à 77°K dans le cas d'un échantillon dopé à l'aluminium. Cependant, il convient de noter que dans le cas où les irradiations étaient réalisées à 77°K, le contrôle de la température n'était pas très précis et il se peut qu'il y ait eu $\sim 10^\circ\text{C}$ de différence entre la température de cette expérience et les autres. D'un autre côté, les défauts D_i étaient toujours produits aux différentes températures. Dans la mesure où les défauts D_i sont produits sans mobilité de lacune apparente à 4°K, 20°K et 77°K, nous concluons ou que les défauts D_i sont produits directement ou que l'interstitiel de silicium intervient dans le processus de production. Comme les atomes de dopant interviennent également dans les défauts D_i et comme il est très improbable (il y a un atome de dopant pour 10^7 atomes de silicium) que les atomes de dopant interviennent dans un processus de production direct, nous concluons que les défauts D_i sont créés par un mécanisme d'interaction entre interstitiels de silicium et atomes de dopant. Or, nous savons que G.D. Watkins^(1,42,43) interprète les résultats de ses expériences par le fait que les interstitiels de silicium produits par irradiation se déplacent dans le réseau vers les atomes de dopant accepteurs en position substitutionnelle et changent de place avec eux, provoquant ainsi l'apparition d'atomes de dopant dans des sites interstitiels.

A la lumière de cette interprétation, nous concluons donc que les défauts D_i sont en fait des atomes de dopant en position interstitielle dans le réseau. Les résultats présentés dans les paragraphes suivants viendront renforcer cette interprétation.

Pour les échantillons irradiés à 77°K, et dans le cas d'une illumination supplémentaire en lumière blanche, on pouvait observer dans le spectre de photoconductivité un niveau situé à $E_v + 0,35 \text{ eV}$ qui n'est généralement pas vu (fig. 9). La sensibilité de l'échantillon à la lumière monochromatique, qui était faible après irradiation, était fortement augmentée par la lumière blanche

et augmentait également après recuit à des températures plus élevées bien que la résistance diminuât.

Ce comportement persistait jusqu'à des températures supérieures à 300°C. Nous ne connaissons pas pour le moment la nature du défaut associé à ce nouveau niveau. Il se peut que ce soit le même défaut qui introduit un niveau d'énergie à la même position dans le cas d'irradiation par des électrons de 1,5 MeV à 4°K (fig. 5). Nous avons observé un comportement identique pour un échantillon irradié à la température ordinaire par des électrons de 0,9 MeV, mais pas par des électrons de 1,5 MeV : le processus de création de ce défaut n'est donc pas très clair.

C. Etudes de recuit.

Les défauts D_i disparaissent dans l'intervalle de température 250°C-300°C. Les figures 10 et 11 montrent les effets d'un recuit isochrone sur les spectres de photoconductivité d'échantillons dopés respectivement avec de l'aluminium et du bore et irradiés à la température ordinaire. Les figures 12 et 13 montrent la concentration relative de dilacunes (mesurée par le maximum du pic⁽¹⁰⁾ de photoconductivité à 0,32 eV) et la concentration relative de défauts D_i (mesurée par le maximum de photoconductivité pour la transition associée) en fonction de la température de recuit. Les spectres des figures 10 et 11 ont l'allure normale des spectres de photoconductivité relevés à 77°K pour des échantillons irradiés à la température ordinaire. La détermination des contributions des défauts D_i et des dilacunes est donc faite suivant la méthode exposée dans la section II.A. Naturellement, dans les figures 12 et 13, les concentrations des deux types de défauts ne peuvent pas être comparées l'une à l'autre de manière absolue à l'aide de ces courbes. L'étape de recuit des défauts D_i est tout-à-fait évidente dans les figures 12 et 13. L'intervalle de température correspondant est le même que celui qui est associé à la disparition des aluminiums interstitiels dans les études de R.P.E. de G.D. Watkins^(1,43). Ceci est donc un autre argument pour identifier les défauts D_i comme des atomes de dopant interstitiels.

Ces expériences suggèrent aussi un processus de guérison pour les défauts D_i . Il est clair que dans l'échantillon dopé à l'aluminium (fig. 12) une partie des défauts D_i reste stable au-delà de l'étape de recuit 250°C-300°C. Ceci n'était le cas dans aucun des échantillons dopés au bore que nous avons étudiés, où le

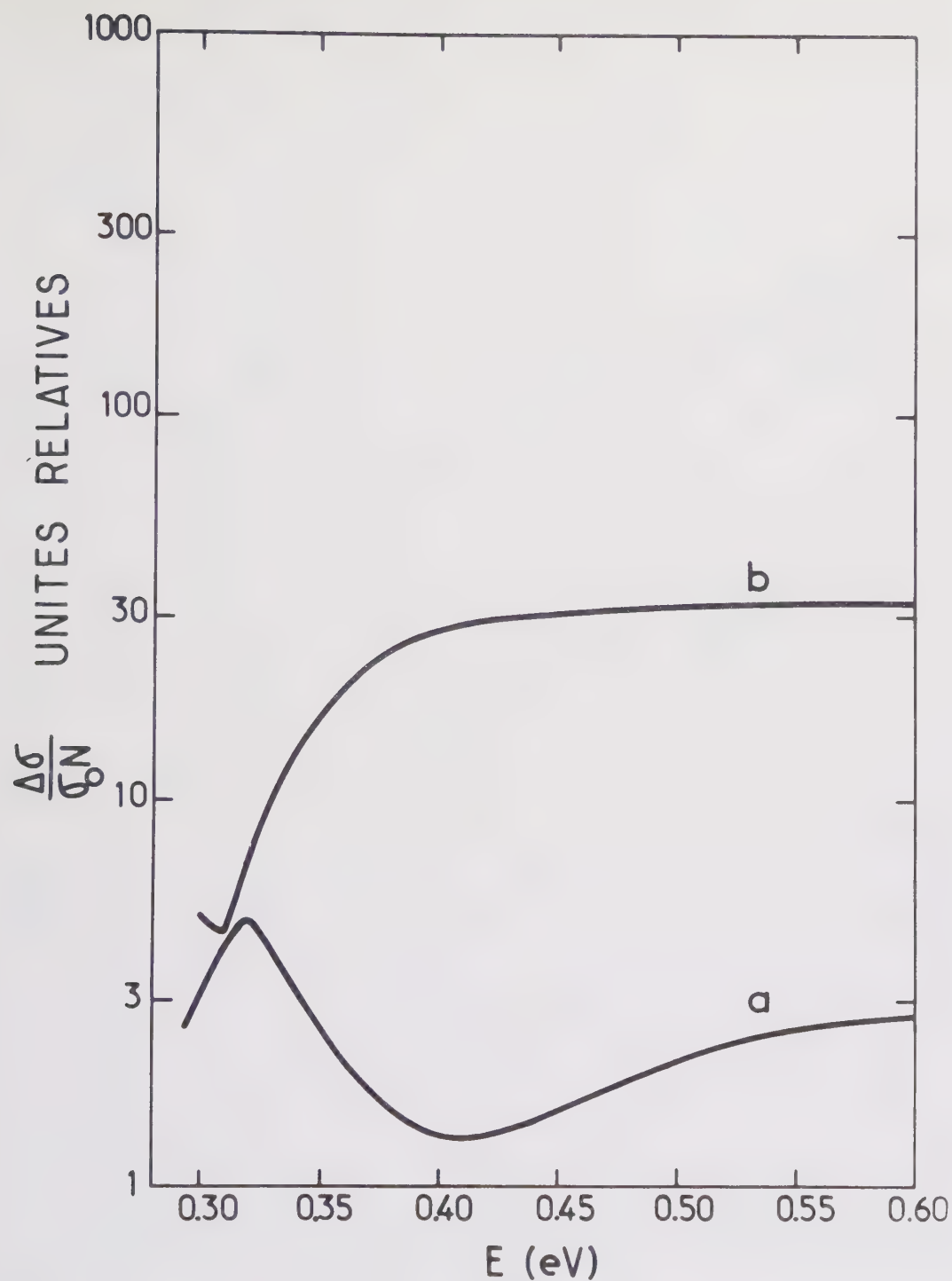


Fig. 9 – Influence de la lumière blanche sur la photoconductivité du silicium dopé au bore irradié avec des électrons de 1,5 MeV à 77°K.

a) sans lumière blanche

b) avec lumière blanche

La position relative des deux spectres est respectée.

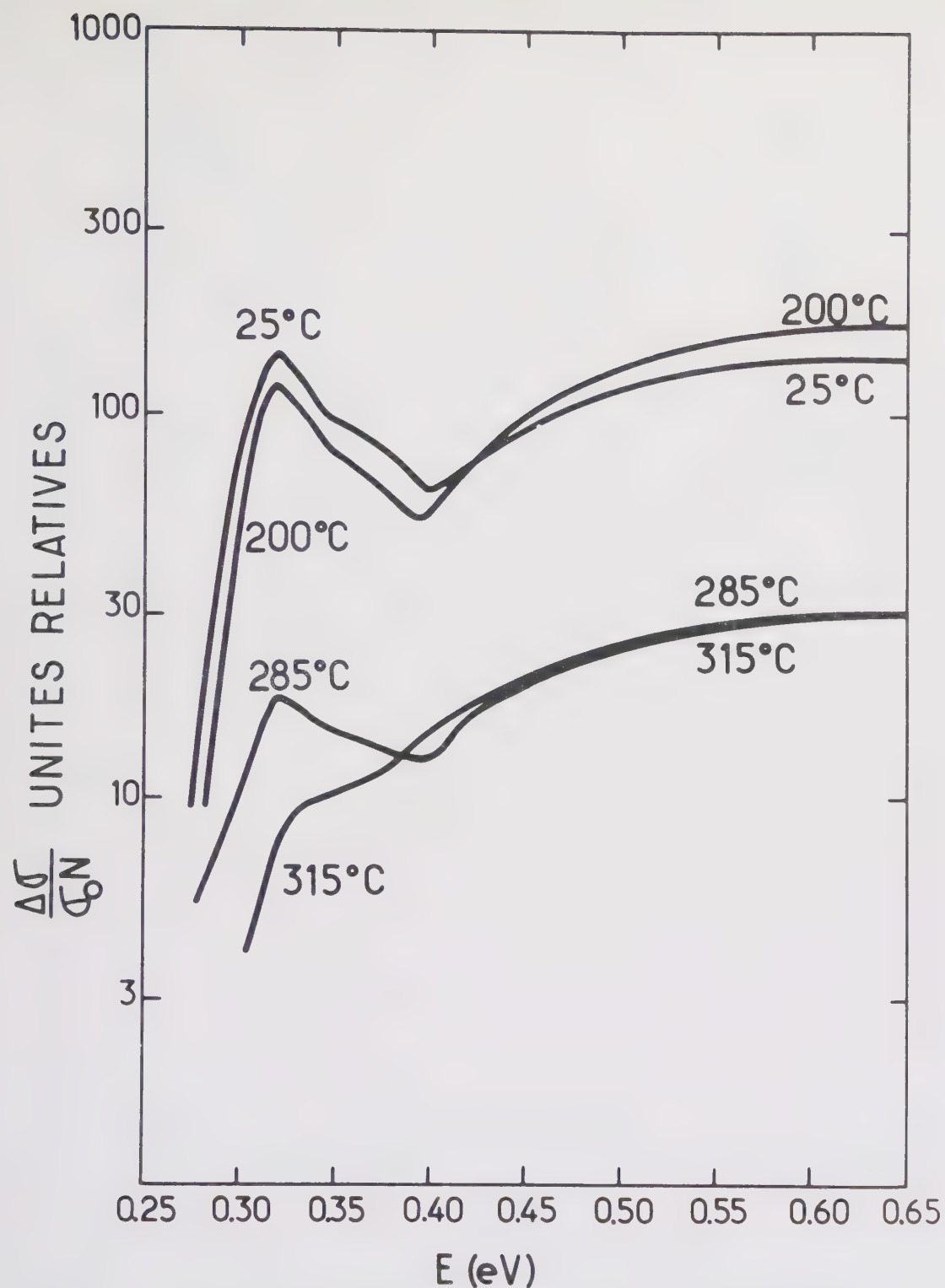


Fig. 10 – Recuit isochrone (15 mn à chaque température) du silicium dopé à l'aluminium irradié à 300°K avec $2 \cdot 10^{17}$ e/cm² de 1,5 MeV. Les spectres sont désignés par la température de recuit. ils sont relevés à 77°K. Leurs positions relatives sont respectées

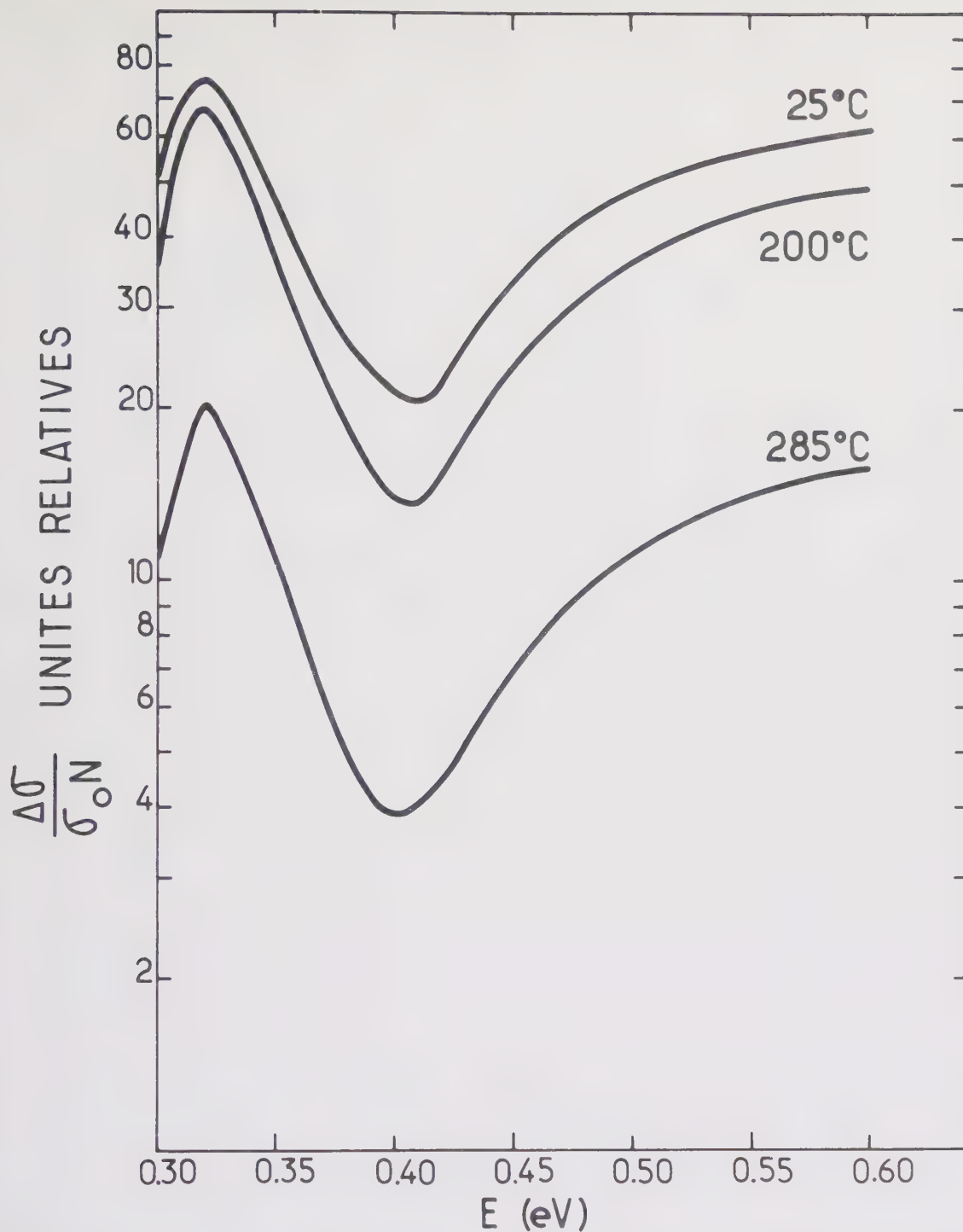


Fig.11 – Recuit isochrone (10 mn à chaque température) du silicium dopé au bore irradié à 300°K avec $2,65 \cdot 10^{17}$ e/cm² de 1,5 MeV. Les spectres sont désignés par la température de recuit - ils sont relevés à 77°K. Les positions relatives des spectres sont respectées - seul le spectre 25°C a été déplacé d'un dixième de décade vers le haut pour plus de clarté

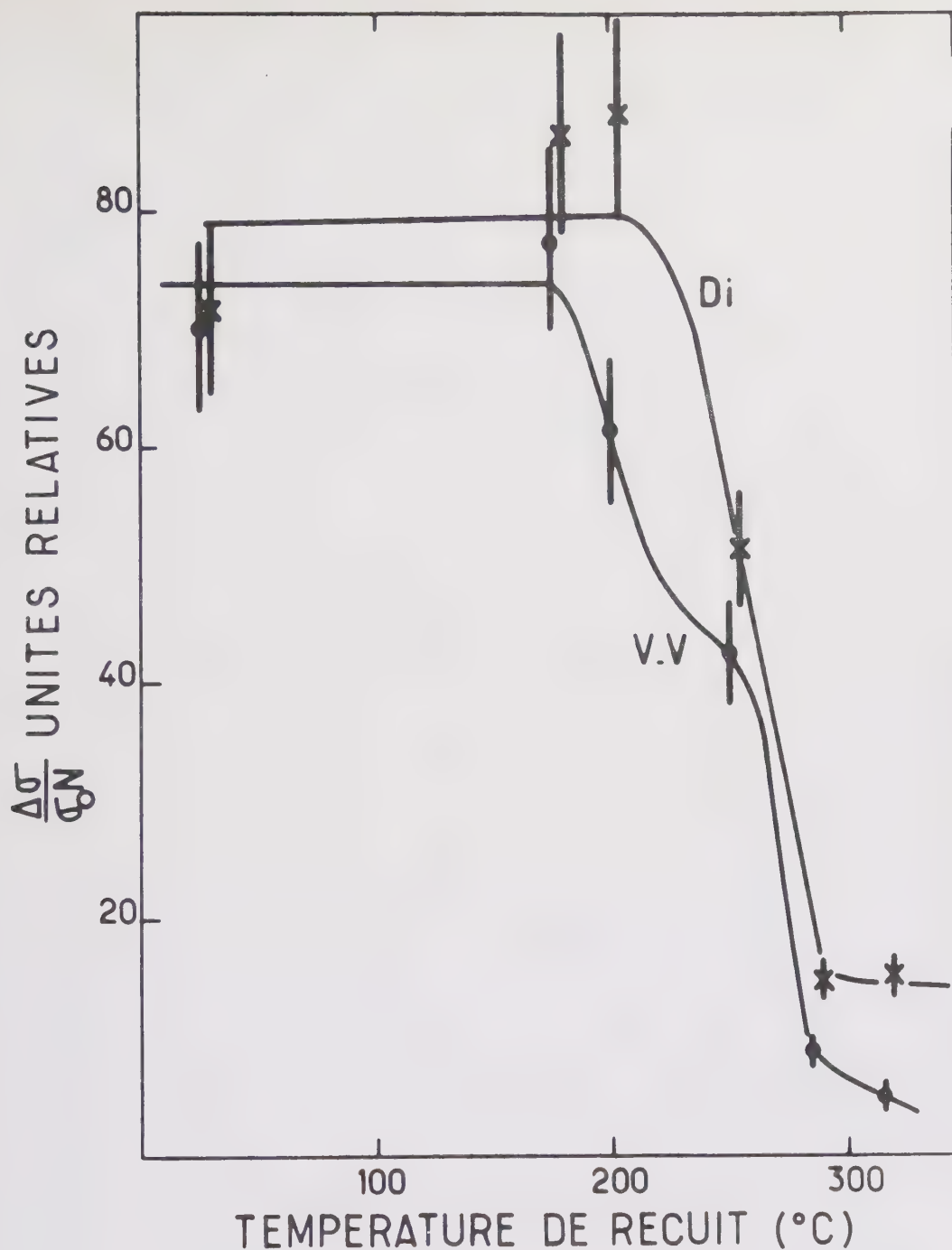


Fig. 12 – Comportements de recuit isochrone des défauts Di et des dilacunes pour l'échantillon dopé à l'aluminium de la fig. 10. Les points de la courbe Di ont été déplacés de 5°C vers les températures croissantes pour plus de clarté

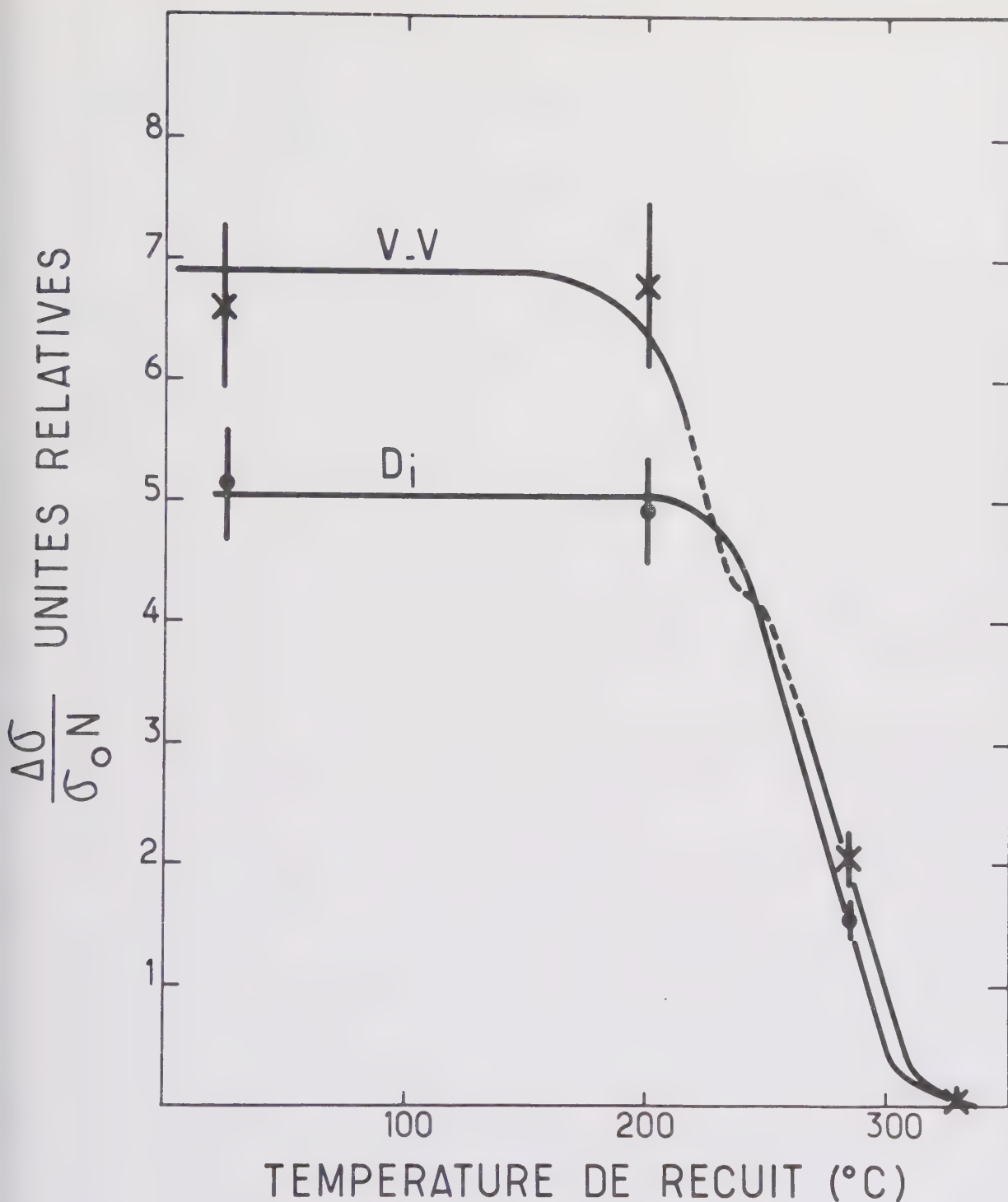


Fig. 13 – Comportements de recuit isochrone des défauts Di et des dilacunes pour l'échantillon dopé au bore de la fig. 11

recuit était apparemment total. Cette différence dans le comportement de recuit pourrait s'expliquer par une différence de dopant ou par un processus dans lequel les défauts D_i disparaîtraient en piégeant d'autres défauts devenus mobiles dans cette gamme de température, par exemple les paires aluminium-lacune⁽⁴⁹⁾ et les dilacunes⁽³¹⁾ qui deviennent mobiles vers 250°C-300°C (le recuit de la dilacune dans cette gamme de température se voit clairement dans les figures 12 et 13). Confirmant cette hypothèse, nous trouvons que le rapport de la concentration de défauts D_i à la concentration de dilacunes est plus élevé initialement dans les échantillons où une partie des défauts D_i reste stable après recuit à 300°C (fig. 12 et 13).

La disparition des défauts D_i par piégeage d'autres défauts, qui deviennent mobiles dans l'intervalle 250°C-300°C, est en accord avec les faits expérimentaux suivants.

1) Des paires aluminium interstitiel-aluminium substitutionnel se forment dans cette gamme de température⁽¹⁾. Cette formation pourrait résulter du piégeage de paires aluminium-lacune qui deviennent mobiles vers 250°C-300°C⁽⁴⁹⁾ par des interstitiels d'aluminium.

2) Dans des études de propriétés électriques, K. Matsui⁽³⁵⁾ observe un niveau profond qu'il situe à $E_v + 0,44$ eV et qu'il identifie au niveau associé aux défauts D_i que l'on observe en photoconductivité. Ce niveau disparaît par un processus bimoléculaire vers 300°C : comme nous estimons que les concentrations des différents défauts (interstitiels^(1,35), dilacunes^(31,35) et paires lacune-dopant⁽⁴⁹⁾ sont à peu près les mêmes dans les expériences de K. Matsui et les nôtres, le mécanisme de recuit doit être identique dans les deux types d'expériences ; or, nous estimons que les concentrations des défauts D_i et des défauts qui deviennent mobiles vers 250°C-300°C sont comparables dans nos échantillons. Dans ces conditions, un processus bimoléculaire conviendrait au piégeage des défauts mobiles par les défauts D_i .

3) Des expériences d'implantation d'ions et de canalisation^(50,51) montrent que les atomes du groupe III implantés en position interstitielle sont stables à des températures bien supérieures à 300°C et que le recuit qui correspond à un mouvement à longue distance de ces atomes se produit simplement à des températures de l'ordre de 1000°C.

Bien que ces faits ne confirment pas réellement le mécanisme de recuit que nous proposons, pris dans leur ensemble, ils donnent une représentation cohérente d'un interstitiel qui piège d'autres défauts mobiles à 300°C et qui devient lui-même mobile à des températures plus élevées.

III - CONFIGURATION MICROSCOPIQUE DES DÉFAUTS D_i .

A. Symétrie des défauts D_i .

Il est commode, pour interpréter plus facilement les résultats des expériences de contrainte uniaxiale, de présenter maintenant une description de la configuration des défauts D_i qui a été utilisée pour le calcul des rapports de dichroïsme théoriques. Dans le réseau du silicium, il y a autant de sites tétraédriques vides que de sites tétraédriques occupés. Nous supposons que les atomes de dopant des défauts D_i occupent les positions habituellement vides. Une telle configuration est montrée sur la figure 14. L'atome interstitiel, désigné par I, se trouve dans le site tétraédrique entouré par quatre atomes de silicium du réseau qui sont proches voisins, dans une position donc tout à fait identique à celle d'un atome de silicium substitutionnel.

Cette configuration, qui a la symétrie T_d , est celle de l'atome d'aluminium interstitiel dans son état de charge doublement positif observé par G.D. Watkins⁽⁴⁵⁾ dans ses expériences de R.P.E.. Comme des défauts de symétrie T_d sont insensibles à une contrainte uniaxiale, nous devons déduire de l'observation d'un dichroïsme dans les spectres de photoconductivité, lorsque l'échantillon est sous contrainte, que la symétrie des défauts D_i n'est pas T_d et donc que les atomes de dopant interstitiels qui constituent les défauts D_i ne sont pas dans un état de charge doublement positif. Dans le cas d'un état de charge différent, la configuration du défaut peut subir une distortion de type Jahn-Teller⁽⁵²⁾ à partir d'une symétrie T_d . Les distortions possibles d'une configuration T_d donnent une configuration D_{2d} (symétrie de la lacune V^+ par exemple, voir fig. 15) ou C_{3v} .

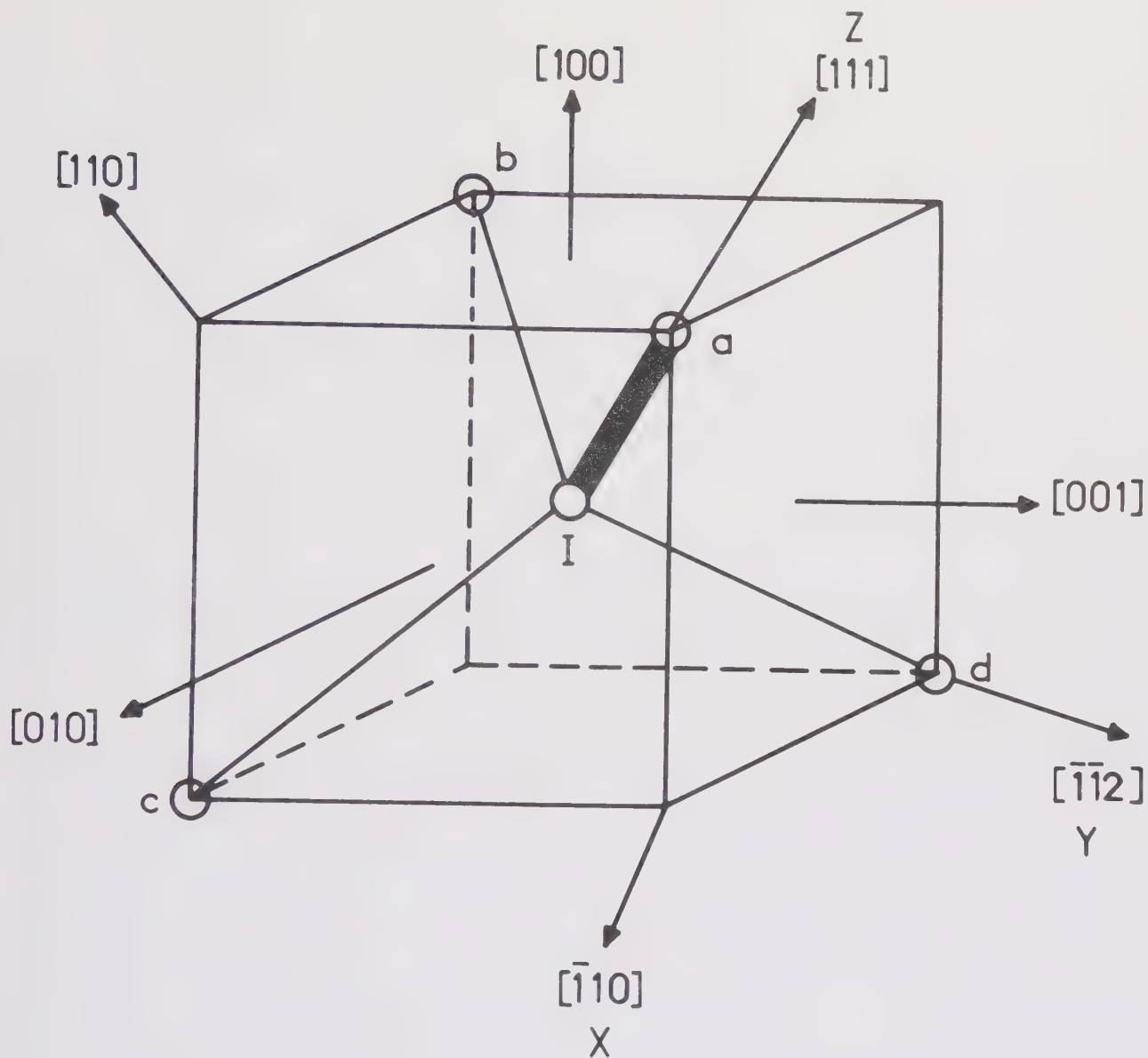


Fig.14 – Configuration des défauts D_i

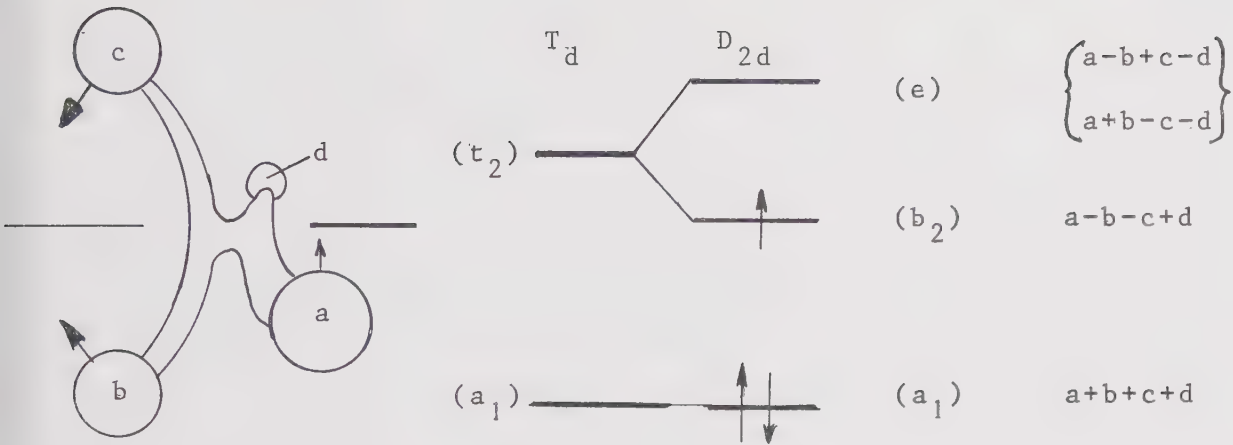


Fig.15

CONFIGURATION ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DE LA LACUNE V^+ (TRAITEMENT LCAO-MO)⁽¹⁾

La première, D_{2d} , n'est pas compatible avec le fait qu'un dichroïsme est observé dans le cas d'une contrainte uniaxiale $\langle 111 \rangle$. Au contraire, une symétrie C_{3v} n'est pas seulement compatible avec l'observation d'un dichroïsme pour une contrainte $\langle 111 \rangle$, mais encore avec l'absence de dichroïsme pour une contrainte $\langle 100 \rangle$. Par ailleurs, partant de l'hypothèse d'une configuration C_{3v} de l'interstitiel pour calculer théoriquement les rapports de dichroïsme, nous avons obtenu un très bon accord avec les valeurs expérimentales des rapports. Il nous semble que c'est là la plus grande justification de l'hypothèse de la configuration qui est décrite ci-dessus dans la mesure où les essais d'autres modèles possibles ont été infructueux. En particulier, le modèle proposé par G.D. Watkins⁽⁵³⁾ pour le défaut qu'il a essayé d'identifier comme un atome de bore interstitiel ne rend pas compte des valeurs observées pour les rapports de dichroïsme. Dans ce modèle, l'atome interstitiel se placerait entre deux siliciums plus proches voisins du réseau à la manière de l'oxygène dans le silicium. La configuration C_{3v} du défaut a été décrite dans la figure 14 : trois des atomes de silicium plus proches voisins (désignés par b, c, d, dans la figure 14) restent équivalents et le

quatrième (a) leur devient non équivalent. L'axe Z de cette configuration est donc l'axe $\{111\}$ qui porte l'atome de silicium non équivalent.

Il y a donc quatre configurations possibles du défaut qui correspondent aux quatre axes $\langle 111 \rangle$ disponibles pour l'axe Z du défaut. Nous désignerons chaque configuration par la lettre attribuée à l'atome de silicium qui se trouve sur l'axe Z. Dans ces conditions, la configuration représentée dans la figure 14 est la configuration a.

Examinons maintenant le type de transition de photoconductivité auquel nous pouvons nous attendre pour ce défaut : la probabilité de transition est, pour une transition dipolaire électrique, proportionnelle à l'élément de matrice⁽⁵⁴⁾

$\langle \phi_0 \psi_i | \vec{r} | \psi_f \rangle$ où ϕ_0 , ψ_i , ψ_f sont respectivement une fonction d'onde à un électron correspondant au haut de la bande de valence ($\vec{k} = 0$), une fonction d'onde à n électrons correspondant à l'état initial du défaut, et une fonction d'onde à (n + 1) électrons correspondant à l'état final du défaut (nous discuterons de l'état de charge du défaut dans la section IV.C).

Les moments dipolaires autorisés pour la transition sont ceux qui se transforment comme les représentations contenues dans le produit des représentations de l'état initial et de l'état final. Supposons une configuration T_d de l'interstitiel ; les états du bord de la bande de valence qui se transforment comme Γ'_{25} dans le groupe d'espace O_h du réseau du silicium deviennent des états T_2 dans le groupe T_d (nous ne considérons pas l'interaction spin-orbite qui est de l'ordre de 0,04 eV pour le silicium). Dans le cas d'une distortion C_{3v} du défaut, les états T_2 dans le groupe T_d deviennent des états $A_1 + E$ dans le groupe C_{3v} . Nous appellerons Γ_i et Γ_f les représentations de ψ_i et ψ_f (qui doivent être égales à l'une des représentations du groupe C_{3v} , c'est-à-dire A_1 , A_2 ou E). Les moments dipolaires autorisés se transforment comme les représentations contenues dans le produit $(A_1 + E) \times \Gamma_i \times \Gamma_f$. Dans le groupe C_{3v} , un dipole électrique de type Z (direction Z) se transforme comme A_1 et un dipole électrique de type XY (dans le plan XY) comme E. Si le produit $(A_1 + E) \times \Gamma_i \times \Gamma_f$ contient seulement E, le moment dipolaire de la transition sera de type XY, s'il contient seulement A_1 le moment sera de type Z, s'il contient la somme $A_1 + E$ toutes les directions de moment dipolaire seront autorisées et la transition correspondra à un "oscillateur en volume", le volume en question étant un ellipsoïde de révolution autour de

l'axe Z du défaut. Si nous supposons que le moment dipolaire est de type Z ou de type XY, il se trouve que les rapports de dichroïsme calculés sont au moins deux fois plus grands que les rapports expérimentaux. En contraste, l'hypothèse d'un "oscillateur en volume" est mieux vérifiée puisque nous montrerons que dans ce cas les rapports de dichroïsme calculés sont égaux aux rapports expérimentaux dans la limite des erreurs expérimentales.

B. Utilisation d'une contrainte uniaxiale.

1°/ Réorientation électronique des défauts.

Nous avons mesuré les rapports de dichroïsme des spectres de photoconductivité en fonction de la contrainte appliquée à l'échantillon pour différentes directions de contrainte et de faisceau infrarouge. Les résultats sont présentés dans la figure 16 et le tableau I. Dans le tableau I, ils sont comparés aux résultats obtenus par L.J. Cheng⁽¹⁰⁾. Ces études, réalisées en appliquant une contrainte uniaxiale à l'échantillon à basse température, ont permis de déterminer la forme de la transition associée aux défauts D_i (= la section d'interaction $q(E)$ entre le photon et le porteur qui fait la transition) comme cela a été décrit auparavant (II.A), ainsi que les valeurs exactes du rapport de dichroïsme de la transition associée aux défauts D_i (le "fond" de photoconductivité a été déterminé et trouvé égal à $\sim$ zéro). Nous avons trouvé des rapports de dichroïsme comparables pour les échantillons dopés au bore et à l'aluminium (tableau I).

Les valeurs des rapports de dichroïsme donnent également des informations sur la configuration électronique et les réorientations possibles des défauts, dans la mesure où les différentes configurations électroniques du défaut deviennent non équivalentes lorsqu'une contrainte uniaxiale est appliquée à l'échantillon. C'est cet aspect que nous discuterons ici. Nous donnons dans le paragraphe suivant une description détaillée de la méthode utilisée pour calculer le dichroïsme associé au type de transition décrit dans la section précédente IV.A. Les formules obtenues figurent dans le tableau II. Ces formules utilisent le fait que la transition de photoconductivité que nous observons correspond à un "oscillateur en volume", ce volume étant, dans le cas d'un défaut trigonal, un ellipsoïde de révolution. Pour déterminer la forme de cet ellipsoïde, la distribution des moments dipolaires a été réduite à deux composantes, une composante suivant l'axe Z du défaut (γ^2) et une composante dans le plan X-Y (α^2); le

rapport $\frac{\alpha^2}{\gamma^2}$ détermine la valeur du dichroïsme à saturation. Nous donnons dans le tableau I les valeurs expérimentales des rapports de dichroïsme à saturation pour différentes directions de contrainte et de faisceau infrarouge. Ces valeurs doivent être comparées aux valeurs calculées qui sont montrées dans la figure 17 comme fonctions de α^2/γ^2 dans deux hypothèses différentes :

- (1) le terme B_2 du tenseur piézospectroscopique est > 0 ;
ou (2) $B_2 < 0$.

Dans le premier cas ($B_2 > 0$), le défaut répond à la contrainte de manière à favoriser les configurations pour lesquelles la compression est plus grande le long de l'axe Z que dans le plan X-Y (par exemple pour la direction de contrainte $\{111\}$ la configuration a est favorisée).

Dans l'autre cas ($B_2 < 0$), ces configurations sont défavorisées.

L'accord est nettement meilleur avec nos résultats expérimentaux si nous choisissons $B_2 < 0$. Dans ces conditions, les valeurs expérimentales des rapports de dichroïsme correspondent à $\alpha^2/\gamma^2 \sim 1,53$. Utilisant cette valeur pour α^2/γ^2 , nous pouvons déterminer la valeur de B_2 par l'étude des courbes donnant les rapports de dichroïsme en fonction des contraintes appliquées. Les points expérimentaux sont montrés sur la figure 16 avec les courbes théoriques obtenues pour une valeur de B_2 égale à -12 eV/unité contrainte. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les paramètres qui caractérisent la réponse à la contrainte d'autres défauts dans le silicium^(2,9,10,13,49). Les points expérimentaux se placent sur les courbes théoriques dans la limite des erreurs expérimentales ($\pm 0,02$). Nous pensons que cet accord fournit une bonne justification à l'adoption du modèle que nous avons décrit dans la section III.A.

2°/ Calcul du dichroïsme associé à une transition bande de valence-défaut dans le cas d'un défaut de symétrie trigonale (distortion d'une configuration T_d).

Lorsqu'on applique une contrainte uniaxiale au cristal, les différentes configurations d'un défaut peuvent devenir non équivalentes en énergie. L'énergie d'un défaut dans un champ de contrainte peut s'écrire⁽⁵⁸⁾ :

$$\epsilon = \underline{B} : \underline{S} : \underline{\Sigma}$$

où $\underline{\Sigma}$ est le tenseur des efforts, $\underline{S}$ est le tenseur d'élasticité, $\underline{B}$ est le tenseur

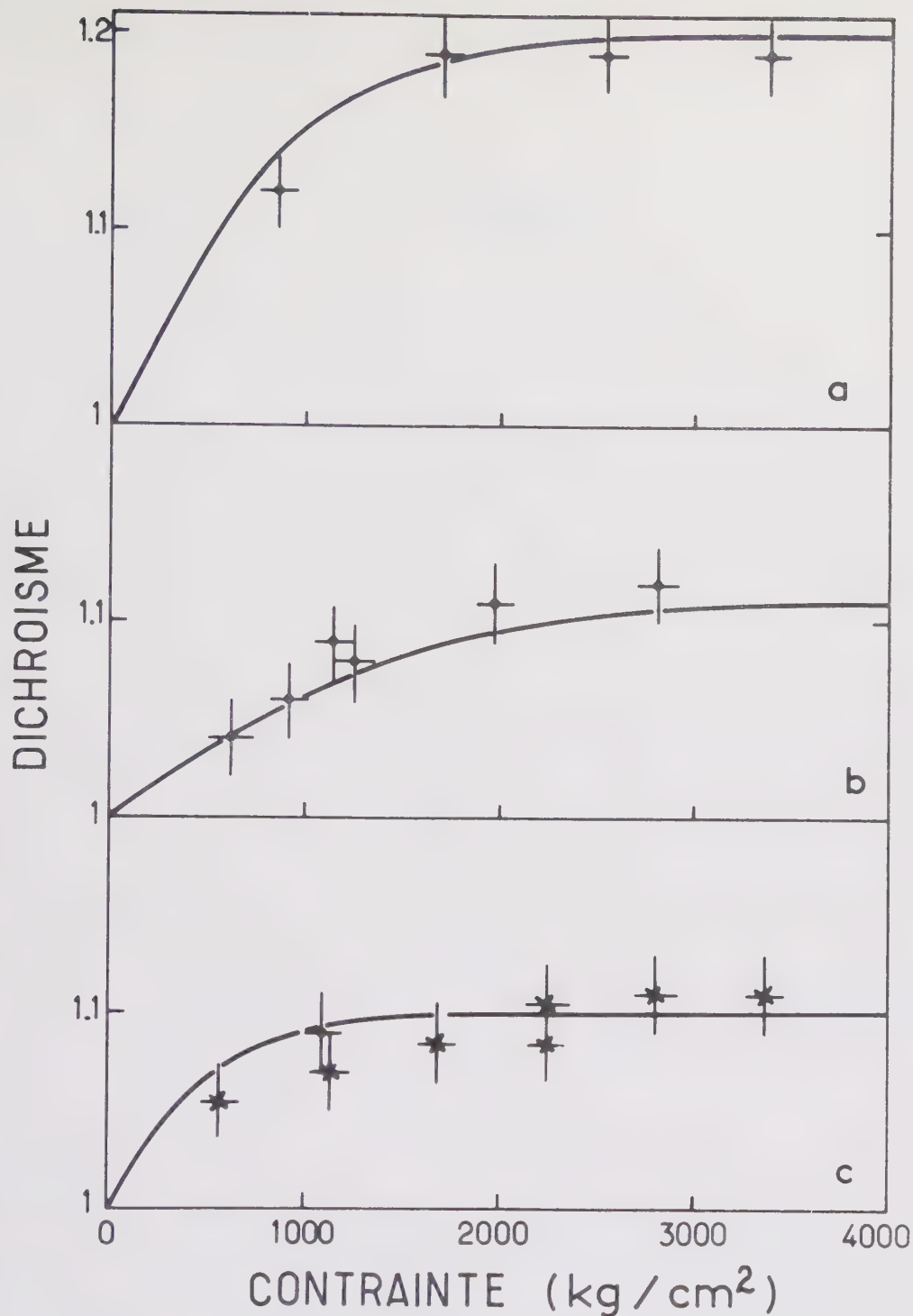


Fig. 16 – Dichroïsme en fonction de la contrainte

a) contrainte = [110] IR = [001]

b) contrainte = [110] IR = [110]

c) contrainte = [111] IR = [110]

Les points correspondent à du silicium dopé au bore
et les croix à du silicium dopé à l'aluminium.

TABLEAU I

Dopant	Direction de contrainte	Direction du faisceau infrarouge	Dichroïsme (mesuré à saturation)
B	(100)	(010)	1
B	(110)	(001)	1.19
B*	(110)*	(001)*	1.17*
B	(110)	(1 $\bar{1}$ 0)	1.12
B*	(111)*	(1 $\bar{1}$ 0)	1.10*
B*	(100)*	(011)*	1*
Al	(111)	(1 $\bar{1}$ 0)	1.11

* D'après L.J. Cheng⁽¹⁰⁾. Ses valeurs sont légèrement plus faibles que les nôtres car son polariseur n'était efficace qu'à 90 %.

RAPPORTS DE DICHROISME MESURES A SATURATION

POUR DIFFERENTES DIRECTIONS DE CONTRAINTE

TABLEAU II

Direction de contrainte	Direction du faisceau infrarouge	$E_{\perp}/E_{//}$	Rapport de dichroïsme
(111)	(1 $\bar{1}$ 0)	$\frac{(\bar{1}\bar{1}2)}{(111)}$	$\frac{n_a \left(\frac{3}{2} \alpha^2\right) + n_b \left(\frac{5}{2} \alpha^2 + 4 \gamma^2\right)}{n_a (3 \gamma^2) + n_b (4 \alpha^2 + \gamma^2)}$
(110)	(001)	$\frac{(1\bar{1}0)}{(110)}$	$\frac{n_a (3 \alpha^2) + n_b (\alpha^2 + 4 \gamma^2)}{n_a (\alpha^2 + 4 \gamma^2) + n_b (3 \alpha^2)}$
(110)	(1 $\bar{1}$ 0)	$\frac{(001)}{(110)}$	$\frac{n_a (2 \alpha^2 + 2 \gamma^2) + n_b (2 \alpha^2 + 2 \gamma^2)}{n_a (\alpha^2 + 4 \gamma^2) + n_b (3 \alpha^2)}$
(100)	(011)	$\frac{(01\bar{1})}{(011)}$	1.00
(100)	(010)	$\frac{(001)}{(100)}$	1.00

RAPPORTS DE DICHROISME DANS LE CAS D'UNE DISTRIBUTION DE MOMENTS DIPOLAIRES

AYANT UNE SYMETRIE TRIGONALE

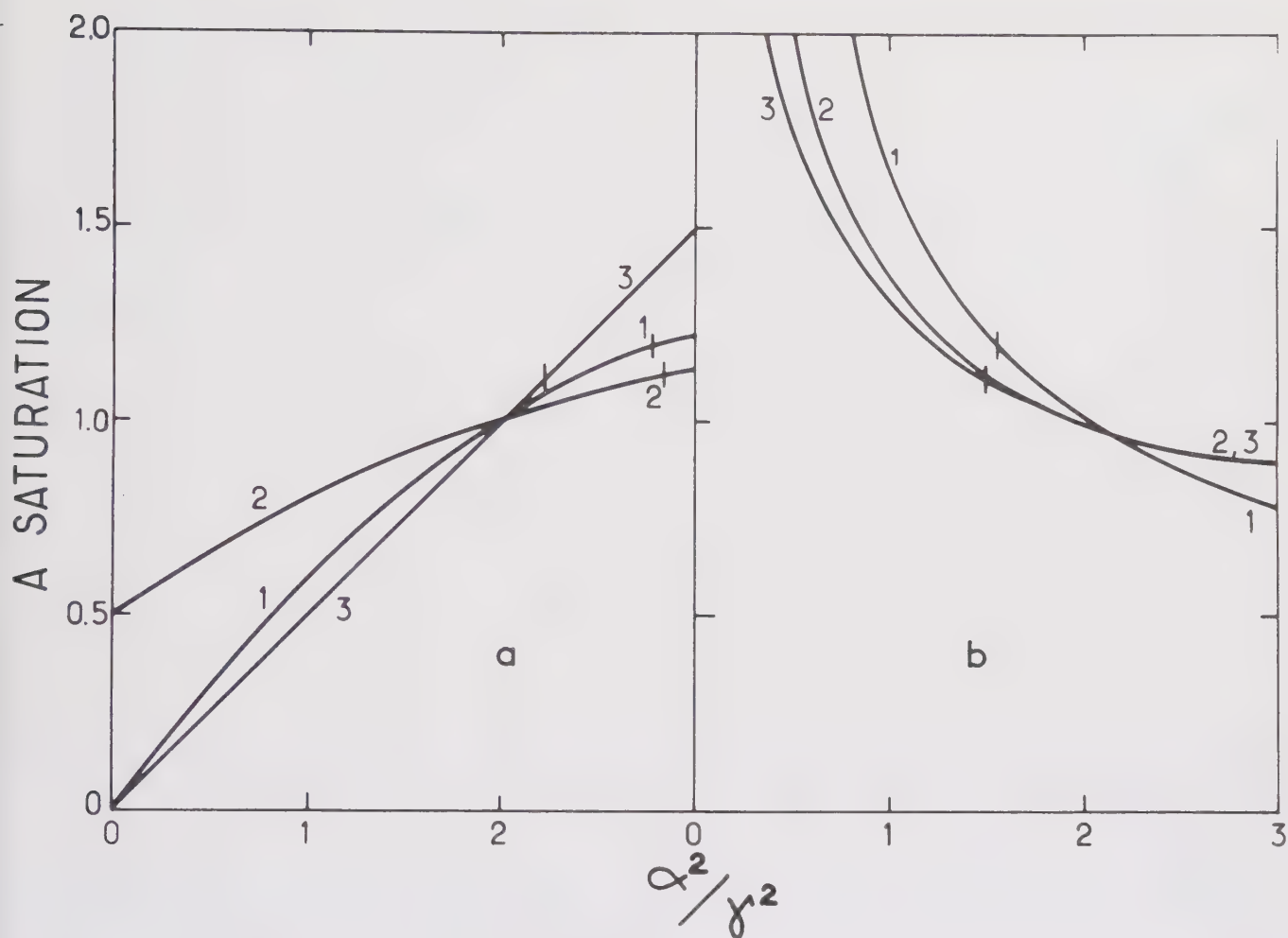


Fig. 17 — Valeurs théoriques du dichroïsme à saturation en fonction de $\frac{\alpha^2}{\gamma^2}$

a) $B_2 > 0$

b) $B_2 < 0$

courbes 1 contrainte = $[110]$ IR = $[001]$

courbes 2 contrainte = $[110]$ IR = $[1\bar{1}0]$

courbes 3 contrainte = $[111]$ IR = $[1\bar{1}0]$

Les traits verticaux indiquent les valeurs expérimentales

piézospectroscopique du défaut. $\underline{B}$ et $\underline{\Sigma}$ sont des tenseurs du second ordre ; $\underline{S}$ est un tenseur du quatrième ordre.

Dans le cas où $\underline{B}$ et $\underline{\Sigma}$ sont des tenseurs symétriques et contiennent seulement six composantes, on utilise une notation matricielle : les tenseurs du second ordre sont réécrits sous forme de vecteurs à six composantes et le tenseur du quatrième ordre comme une matrice 6×6 .

Dans un cristal cubique, la matrice d'élasticité a trois composantes indépendantes :

$$\begin{pmatrix} & s_{12} & & & & \\ & & s_{11} & & & \\ s_{12} & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & s_{44} & \\ & & & & & \end{pmatrix}$$

A.A. Kaplyanskii⁽⁵⁹⁾ a montré que pour un défaut trigonal ayant pour axe d'ordre trois l'axe $\langle 111 \rangle$, le tenseur $\underline{B}$ avait pour forme :

$$\underline{B} = \begin{bmatrix} B_1 & B_2 & B_2 \\ B_2 & B_1 & B_2 \\ B_2 & B_2 & B_1 \end{bmatrix}$$

dans le système trirectangle classique.

Dans nos expériences, nous ne mesurons pas la composante hydrostatique de la contrainte, c'est-à-dire la trace de $\underline{B}$: les résultats expérimentaux dépendent donc uniquement du terme B_2 . Physiquement, on peut dire que ce terme B_2 caractérise le changement relatif en énergie du défaut, suivant que la contrainte est appliquée dans la direction de l'axe Z du défaut ou dans le plan XY.

Sous contrainte, la population du $i^{\text{ème}}$ défaut sera proportionnelle au facteur de Boltzmann correspondant :

$$\beta_i = \exp \{-\epsilon_i/kT\}$$

Nous pouvons donc écrire maintenant l'énergie des quatre configurations du défaut D_i et les populations correspondantes pour les différentes directions de contrainte, en fonction de la compression P qui est > 0 dans les formules suivantes.

a) Compression (111) .

$$\epsilon_a = -B_1 (S_{11} + 2 S_{12}) P - B_2 (S_{44}) P$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c = \epsilon_d = -B_1 (S_{11} + 2 S_{12}) P + B_2 (S_{44}/3) P$$

$$n_a = \frac{4N \beta_a}{(\beta_a + 3\beta_b)}$$

$$n_b = \frac{4N \beta_b}{(\beta_a + 3\beta_b)}$$

N est la population commune de chacune des quatre configurations en l'absence de compression.

b) Compression (110) .

$$\epsilon_a = \epsilon_d = -B_1 (S_{11} + 2 S_{12}) P - B_2 (S_{44}/2) P$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c = -B_1 (S_{11} + 2 S_{12}) P + B_2 (S_{44}/2) P$$

$$n_a = \frac{2N \beta_a}{(\beta_a + \beta_b)}$$

$$n_b = \frac{2N \beta_b}{(\beta_a + \beta_b)}$$

c) Compression (100).

$$\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_c = \varepsilon_d = -B_1 (S_{11} + 2 S_{12}) P$$

Dans ce cas, les populations sont donc toutes égales.

Les valeurs des composantes du tenseur d'élasticité que nous utilisons sont :
 $S_{11} = 7,68.10^{-13}$; $S_{12} = -2,14.10^{-13}$ et $S_{44} = 12,56.10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}^{(60)}$.

Le rapport de dichroïsme D est donné par :

$$D = \frac{PC_{\perp}}{PC_{//}} = \frac{\sum_i n_i |\vec{\mu}_i|_{\perp}^2}{\sum_i n_i |\vec{\mu}_i|_{//}^2}$$

où n_i est la population de la $i^{\text{ème}}$ configuration et $|\vec{\mu}_i|_{\perp}$ et $|\vec{\mu}_i|_{//}$ sont les grandeurs des composantes du moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ associé à la transition, suivant les directions de polarisation perpendiculaires et parallèles, respectivement.

Dans le cas d'une transition de photoconductivité à partir d'états dégénérés de la bande de valence, toutes les orientations du moment dipolaire peuvent être autorisées par la théorie des groupes. Dans ce cas, l'oscillation électrique équivalente est un "oscillateur en volume". Pour un défaut ayant une symétrie trigonale, cet "oscillateur en volume" est un ellipsoïde de rotation autour de l'axe du défaut.

Dans le calcul du rapport de dichroïsme, les termes $|\vec{\mu}_i|_x^2$ doivent être écrits sous forme de sommes sur toutes les orientations possibles de moment dipolaire.

$$\langle |\vec{\mu}_i|_x^2 \rangle = \sum_k \langle |\vec{\mu}_i|_{xk}^2 \rangle$$

On peut considérer que la projection de cette somme dans la direction x est équivalente à la projection de deux composantes principales α^2 et γ^2 respectivement dans le plan XY du défaut et suivant l'axe Z du défaut. Le tableau II donne les expressions des rapports de dichroïsme en fonction de ces composantes α^2 et γ^2 et des différentes populations n_i .

Les populations n_i qui doivent être utilisées dans ces formules sont celles qui ont été calculées auparavant pour les directions de contrainte correspondantes.

Naturellement, ces expressions peuvent être également utilisées dans le cas où la transition considérée correspond à un moment dipolaire dans le plan XY du défaut ($\gamma^2 = 0$) ou suivant l'axe Z ($\alpha^2 = 0$).

3°/ Réorientation atomique des défauts.

Dans la configuration proposée, il y a une seule sorte de site atomique pour l'atome de dopant interstitiel. Ceci signifie qu'il n'existe pas de réorientation atomique possible du défaut dans le cas où une contrainte uniaxiale est appliquée à des températures élevées. Nous n'avons pas trouvé de dichroïsme mesurable pour le niveau de photoconductivité associé aux défauts D_i après avoir comprimé l'échantillon à la température ordinaire, l'avoir refroidi sous contrainte jusqu'à 77°K et avoir retiré la contrainte avant de relever les spectres.

L.J. Cheng⁽¹⁰⁾ a également fait état de résultats négatifs analogues pour une étude semblable où la contrainte était appliquée à 150°C et retirée à la température ordinaire. Cependant, ces résultats n'excluent pas totalement la possibilité que les défauts puissent se réorienter atomiquement à une autre température. Toutefois, si la guérison à $\sim 300^\circ\text{C}$ se produit par mobilité des défauts D_i dans le réseau, l'obtention de résultats négatifs à la température ordinaire et à 150°C est probablement suffisante pour éliminer la possibilité d'une réorientation atomique. (La réorientation atomique d'autres défauts, tels que par exemple la dilacune ou centre E, etc..., se produit généralement à une température inférieure de $\sim 200^\circ\text{C}$ à la température de guérison du défaut.) D'un autre côté, si les défauts D_i ne se déplacent pas eux-mêmes avant des températures beaucoup plus élevées (comme cela est possible), il se peut qu'il soit nécessaire d'appliquer la contrainte à des températures plus élevées que celles que nous avons essayées pour qu'une réorientation atomique puisse se produire : mais il serait impossible d'obtenir des informations dans le cas où la contrainte serait appliquée à des températures supérieures à 300°C puisqu'on observe une disparition complète du niveau de photoconductivité associé aux défauts D_i aux mêmes températures.

C. Etat de charge du défaut. Discussion.

Nous déduisons des expériences de contrainte uniaxiale que la symétrie des défauts D_i est C_{3v} et que la transition de photoconductivité correspond à un oscillateur en volume. Discutons maintenant de l'état de charge du défaut qui est observé

dans nos conditions expérimentales. Comme nous l'avons déjà remarqué, nous pouvons éliminer immédiatement le cas d'un état de charge doublement positif puisque nous savons, d'après les expériences de G.D. Watkins^(1,42,43) et de K.L. Brower⁽⁶²⁾ que l'interstitiel Al^{++} a une symétrie T_d alors que les défauts D_i ont une symétrie C_{3v} .

Nos échantillons étant de type p, nous pouvons prévoir un état de charge simplement positif ou neutre.

Un défaut neutre, dépendant de la concentration de dopant, a été observé dans des études de durée de vie⁽⁶¹⁾ ; ce défaut est associé à un niveau qui est situé à peu près à la même position que celui qui est associé au défaut D_i . Cependant, dans des études de cinétique de photoconductivité, V.S. Vavilov et al⁽⁶³⁾ concluent que le défaut D_i est dans un état de charge positif.

Nous allons discuter ces deux possibilités, état de charge neutre ou positif, dans une approche analogue à celle de T. Yamaguchi⁽⁶⁴⁾ et en supposant que la configuration de symétrie C_{3v} qui est observée pour le défaut D_i provient d'une distortion de type Jahn-Teller d'une configuration de symétrie T_d . Un traitement théorique de l'interstitiel de carbone dans le diamant (qui a une configuration T_d) a été fait par T. Yamaguchi⁽⁶⁴⁾ utilisant un formalisme d'orbitales moléculaires, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (traitement LCAO-MO). Si nous construisons des orbitales pour le défaut D_i d'une manière analogue à celle utilisée par T. Yamaguchi pour l'interstitiel de carbone, les orbitales à un électron qui sont construites se transforment comme a_1 et t_2 dans le groupe T_d . Si nous supposons que l'état de charge observé est un état de charge neutre, nous devons construire des états à trois électrons ; l'état de base à trois électrons est vraisemblablement un état 2T_2 dans le groupe T_d . Cet état, étant dégénéré, se prête à une distortion Jahn-Teller. Dans ce cas, la configuration C_{3v} observée peut donc être le résultat de la distortion d'une configuration T_d . L'état 2T_2 se décompose en états 2E et 2A_1 dans le groupe C_{3v} . L'état de base des défauts D_i se transformerait donc comme 2A_1 dans C_{3v} , puisque l'état 2E est dégénéré et donnerait une autre distortion Jahn-Teller. Des états ayant une telle symétrie donnent lieu à une transition correspondant à un oscillateur en volume : on peut donc en conclure que les résultats expérimentaux s'interprètent de manière satisfaisante si l'état de charge est neutre.

Si maintenant nous supposons que l'état de charge est simplement positif,

nous devons construire des états à deux électrons. Les états à deux électrons de plus basse énergie que l'on peut former pour le défaut D_i dans le groupe T_d sont probablement des états 1A_1 et 3T_2 . Comme l'état 1A_1 est construit avec des états s de B^+ ou Al^+ tandis que l'état 3T_2 est construit avec des états s et p de B^+ et Al^+ et comme il y a environ 5 eV entre les états $1s^2 2s 2p$ et $1s^2 2s^2$ de l'ion B^+ , il est vraisemblable que l'état de base est 1A_1 . Dans ce cas, il n'y aurait pas de distortion de type Jahn-Teller pour le défaut et la symétrie observée serait T_d .

En conclusion, nous pouvons prévoir une distortion de type Jahn-Teller transformant une configuration T_d en une configuration C_{3v} , dans le cas d'un état de charge neutre, mais cela semble peu vraisemblable dans le cas d'un état de charge positif. Les résultats semblent donc indiquer que les défauts D_i sont dans un état de charge neutre. Cependant, cette conclusion est très spéculative et semble peu en accord avec les résultats de V.S. Vavilov. Il peut également sembler étonnant que nous observions cet état de charge neutre à 4°K alors que Al^{++} est l'état de charge d'équilibre à 4°K lorsque le niveau de Fermi est fixé au niveau de l'accepteur^(1,42,43,62) : il n'y a cependant là rien d'impossible car des états hors d'équilibre sont créés lors de l'irradiation et les temps de relaxation sont particulièrement longs à 4°K. Pour toutes ces remarques, nous devons donc appuyer sur le fait que si les résultats expérimentaux nous permettent de dire que la symétrie des défauts est C_{3v} , ils ne nous permettent que de suggérer un état de charge neutre comme le plus probable.

IV - CONCLUSION.

Les défauts D_i qui sont associés à des niveaux d'énergie que les expériences de photoconductivité situent à $E_v + 0,395$ eV pour le silicium dopé à l'aluminium, et $E_v + 0,430$ eV pour le silicium dopé au bore, sont des atomes de dopant en position interstitielle.

Le processus de production de ces défauts est sans doute le suivant : les siliciums interstitiels produits au hasard par l'irradiation se déplacent dans le cristal vers les atomes accepteurs en position substitutionnelle et changent de place avec eux. La configuration de ces défauts a une symétrie C_{3v} , cette symétrie étant le résultat d'une distortion de type Jahn-Teller d'une configuration T_d .

Les résultats expérimentaux justifiant ces conclusions peuvent être résumés de la manière suivante :

1) Les défauts D_i se forment à des températures d'irradiation aussi faibles que 4°K, température à laquelle seul le mouvement de l'interstitiel de silicium est possible (1,42,43).

Même à des températures d'irradiation de 20°K et 77°K, les indications d'une mobilité de lacune sont très faibles et cependant les défauts D_i sont formés.

2) La position du niveau d'énergie est légèrement différente pour des échantillons de différents dopants, ce qui indique que l'atome de dopant rentre dans la composition du défaut D_i .

3) Les défauts D_i disparaissent, au moins en partie, vers 250°C-300°C, gamme de températures à laquelle disparaissent également les atomes d'aluminium interstitiels observés dans les études de résonance paramagnétique électronique (1).

4) La réorientation électronique des défauts sous l'effet d'une contrainte uniaxiale a été étudiée à 77°K. Les dichroïsmes mesurés sont égaux, aux erreurs expérimentales près, aux dichroïsmes calculés en supposant que la transition observée se produit entre la bande de valence et un état du défaut de symétrie C_{3v} , la répartition des moments dipolaires étant un ellipsoïde de révolution autour de l'axe Z du défaut.

5) Bien que toutes les gammes de températures possibles pour appliquer une contrainte uniaxiale à l'échantillon n'aient naturellement pas été épuisées, il n'a pas été observé de réorientation atomique du défaut.

CHAPITRE IVETUDE DES INTERACTIONS LITHIUM-DEFAUTS DANS LE SILICIUM DOPE AU LITHIUMIRRADIE AVEC DES ELECTRONS DE 1,5 MeV

I - INTRODUCTION.

II - RESULTATS.

III - DISCUSSION.

IV - RESUME ET CONCLUSIONS.

Chapitre IV

ETUDE DES INTERACTIONS LITHIUM-DEFAUTS DANS LE SILICIUM DOPE AU LITHIUM

IRRADIE AVEC DES ELECTRONS DE 1,5 MeV

I - INTRODUCTION.

Parmi les différents siliciums de type n, le silicium dopé au lithium a un comportement particulier face à l'endommagement par les rayonnements.

L'irradiation du silicium de type n dopé au phosphore (ou As ou Sb) provoque une réduction importante de la durée de vie des porteurs minoritaires (trous), dûe en particulier à l'introduction de centres accepteurs chargés négativement. Il n'en n'est pas ainsi lorsque le dopant est le lithium : les premières publications sur ce sujet faisaient état d'une diminution importante de la dégradation de la durée de vie par irradiation dans le silicium dopé au lithium⁽⁶⁵⁾ et d'une meilleure tenue au rayonnement des cellules solaires dopées au lithium^(66,67). Cet effet est dû aux propriétés particulières de l'atome de lithium : le lithium, de petites dimensions (0,6 Å) occupe facilement une position interstitielle dans le réseau du silicium et a un coefficient de diffusion relativement élevé⁽¹⁵⁾. Dès 300°K, cette impureté est mobile dans le silicium comme un interstitiel chargé positivement et peut interagir avec les centres accepteurs chargés négativement, créés lors de l'irradiation du silicium ; c'est ainsi que l'on rend compte de la diminution de la dégradation de la durée de vie dans le silicium dopé au lithium par formation de centres neutres ou dissociation de défauts après interaction avec le lithium^(18,68).

L'étude de ces processus a juste commencé et les publications récentes qui utilisent des méthodes de résonance paramagnétique électronique⁽¹⁶⁾, effet Hall et résistivité^(18,17,69), absorption infrarouge⁽¹⁰⁾ jettent quelque lumière sur le sujet mais montrent aussi l'extrême complexité du problème. Il nous a donc semblé intéressant de confronter ces résultats avec les résultats que l'on peut obtenir par des méthodes de photoconductivité. Nous avons donc entrepris une étude par photoconductivité de ces processus ; il s'agissait précisément de mettre en évidence les traits spécifiques des spectres de photoconductivité du

silicium de type n dopé au lithium et irradié aux électrons par opposition au silicium de type n dopé au phosphore, à l'arsenic ou à l'antimoine, et d'étudier les comportements de recuit particuliers de ce type de silicium. La photoconductivité du silicium de type n dopé au phosphore, à l'arsenic ou à l'antimoine, a en effet été déjà étudiée et peut servir de base à notre étude. Les premières études ont été réalisées après irradiation à la température ordinaire et à l'azote liquide par V.S. Vavilov et ses collaborateurs^(3,11) puis après irradiation à 20°K par K. Matsui⁽³⁵⁾. Récemment, A.H. Kalma⁽¹⁰⁾ a étudié deux des niveaux du silicium de type n irradié à l'aide des techniques de photoconductivité utilisées avec application simultanée d'une contrainte uniaxiale à l'échantillon. Les symétries observées lui ont permis de conclure que les deux niveaux étudiés situés respectivement à $E_c - 0,39$ eV et $E_c - 0,54$ eV étaient associés avec la lacune dans un état de charge deux fois et une fois négatif.

L'étude que nous avons faite du silicium dopé au lithium constitue le travail nécessaire préliminaire à toute étude des symétries de défauts de ce genre. Nous avons réalisé les irradiations à 77°K. Les spectres de photoconductivité ont été enregistrés à 77°K après irradiation et après des recuits successifs atteignant des températures de l'ordre de 400°C : ceci permet d'étudier l'influence de la mobilité du lithium sur la formation des "centres neutres" qui se forment au détriment des centres de recombinaison du silicium de type n irradié (centres A - lacune-oxygène - ou E - lacune-impureté) et ceci permet également d'étudier la dissociation de ces "centres neutres".

Pour étudier l'influence de l'oxygène sur la formation de ces complexes, nous avons utilisé deux sortes de silicium : un silicium "tiré" contenant $\approx 10^{18}$ O/cm³ et un silicium "zone flottée" où la concentration d'oxygène était particulièrement faible $\sim 10^{14}$ O/cm³ (cette concentration est déterminée par la mesure de la durée de vie des porteurs avant diffusion de lithium et par la concentration de spins dans la raie de résonance paramagnétique électronique de LiO⁽⁷⁰⁾).

Nous avons également étudié l'influence de la concentration de lithium et nous avons travaillé avec des concentrations de lithium allant de $5 \cdot 10^{15}$ Li/cm³ jusqu'à $3 \cdot 10^{17}$ Li/cm³.

Les diffusions de lithium ont été réalisées gracieusement par les

laboratoires de la Radiotechnique (Suresnes). Deux méthodes ont été employées : la première est utilisée pour des concentrations de lithium $\sim 10^{17}$ Li/cm³. Elle consiste à évaporer du lithium sur les deux faces de l'échantillon, puis à faire un recuit à 350°C sous atmosphère d'argon. La seconde est utilisée pour des concentrations de lithium $\sim 5 \cdot 10^{15}$ Li/cm³ : la diffusion est faite alors dans un bain étain-lithium (Sn = 99,5 % ; Li = 0,5 %) à 350°C. Les contacts sur l'échantillon ont été réalisés à l'aide d'un alliage spécial "Wetalloy 232" provenant des laboratoires Victor King. Il s'agit d'un alliage Hg-In-Tl qui mouille le silicium et produit un contact de très faible résistance avec le silicium sans qu'il soit nécessaire de faire subir à l'échantillon aucun traitement thermique⁽³⁸⁾.

II - RESULTATS.

A. Silicium zone flottée.

a) Concentration de lithium élevée.

1°/ Photoconductivité.

La figure 18 montre les spectres de photoconductivité à 77°K d'un échantillon dopé avec $\sim 3 \cdot 10^{17}$ Li/cm³ et irradié avec $1,8 \cdot 10^{18}$ e/cm² de 1,5 MeV à 77°K. Ces spectres sont relevés après irradiation et après recuit à différentes températures.

Après irradiation (spectre 1), le spectre a la même allure qu'un spectre obtenu dans les mêmes conditions avec du silicium de type n dopé avec d'autres éléments (P, As, Sb). Le seul niveau apparaissant nettement est un niveau qui commence à s'ioniser à $E_c - 0,39$ eV qui a été associé avec la dilacune⁽⁷⁾. Ce niveau semble être modifié après recuit à 225°K (spectre 2), ce qui n'est pas le cas pour les autres échantillons de type n. Jusqu'à cette température de recuit, l'évolution de la résistivité de l'échantillon est la même que pour les autres échantillons de type n : la résistivité décroît de manière monotone de 10^7 Ω -cm après irradiation, jusqu'à $2 \cdot 10^3$ Ω -cm après recuit à 275°K. Après recuit à 300°K, des changements importants propres aux échantillons de lithium se produisent. Plusieurs "pics" et de nouveaux niveaux apparaissent dans le spectre de photoconductivité (spectre 3) et la résistivité mesurée à 77°K augmente jusqu'à $\sim 10^6$ Ω -cm. L'allure du spectre est la même si on illumine

doublément l'échantillon avec de la lumière blanche et avec de la lumière monochromatique. On peut distinguer dans ce spectre, en particulier, deux "bandes" de photoconductivité dont l'une est double. En caractérisant ces bandes par leur sommet, on trouve pour position 0,520 eV et 0,535 eV pour la bande double, 0,925 eV pour la bande simple. Un niveau différent de celui de la dilacune s'ionise vers 0,4 eV et un autre semble s'ioniser vers 0,67 eV. Cependant, étant donnée la grande complexité du spectre et le nombre élevé de niveaux qui donnent lieu à de la photoconductivité, il est difficile de définir pour ces niveaux l'énergie qui correspond au seuil d'ionisation.

Un recuit d'une journée à 300°K ou de 10 mm à 350°K fait apparaître deux nouveaux pics à 0,605 eV et 0,795 eV (spectre 4) et la résistivité atteint de très fortes valeurs ($> 10^{12} \Omega\text{-cm}$). Dans ces conditions, la constante de temps instrumentale de l'étage d'entrée devient trop importante pour utiliser une méthode de détection synchrone et il devient nécessaire de réduire la résistance de l'échantillon : ce que l'on fait en illuminant l'échantillon avec de la lumière intrinsèque. Les spectres 4 et 5 sont réalisés dans ces conditions. Trois des pics (la bande double à 0,520-0,535 eV et les bandes à 0,605 et 0,925 eV) de photoconductivité disparaissent après recuit à 125°C et le spectre de photoconductivité garde la même allure pour des recuits allant jusqu'à 310°C (spectre 5), tandis que la résistivité diminue de manière monotone jusqu'à $10^8 \Omega\text{-cm}$.

Un recuit à 385°C provoque la disparition de toute photoconductivité extrinsèque et la résistivité retrouve pratiquement la valeur qu'elle avait avant irradiation.

2°/ Expériences de résonance paramagnétique électronique.

Quelques expériences de résonance paramagnétique électronique à 20°K ont été également réalisées pour les échantillons dopés avec $\approx 10^{17} \text{ Li/cm}^3$. Les spectres de résonance paramagnétique électronique à 20°K des échantillons irradiés à la température de l'azote liquide et recuits à la température ordinaire ont l'allure du spectre de la figure 20. (De tels échantillons ont des spectres de photoconductivité identiques au spectre 4 de la figure 18.) Ce spectre E.P.R. est celui d'un échantillon dopé avec $\sim 10^{17} \text{ Li/cm}^3$ qui a été irradié avec $8,5 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$ de 1,5 MeV à 77°K et recuit durant trois jours à la température ordinaire.

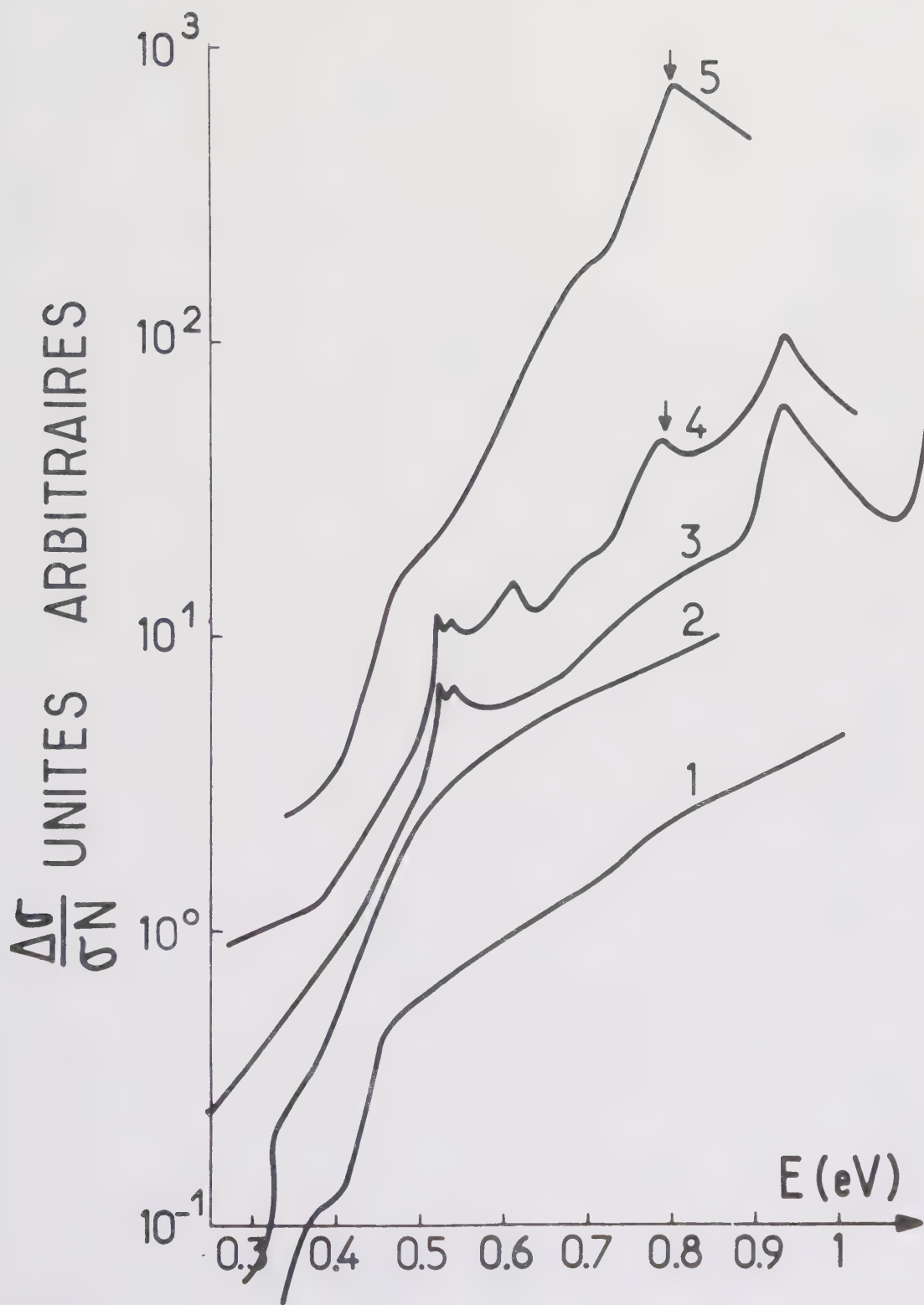
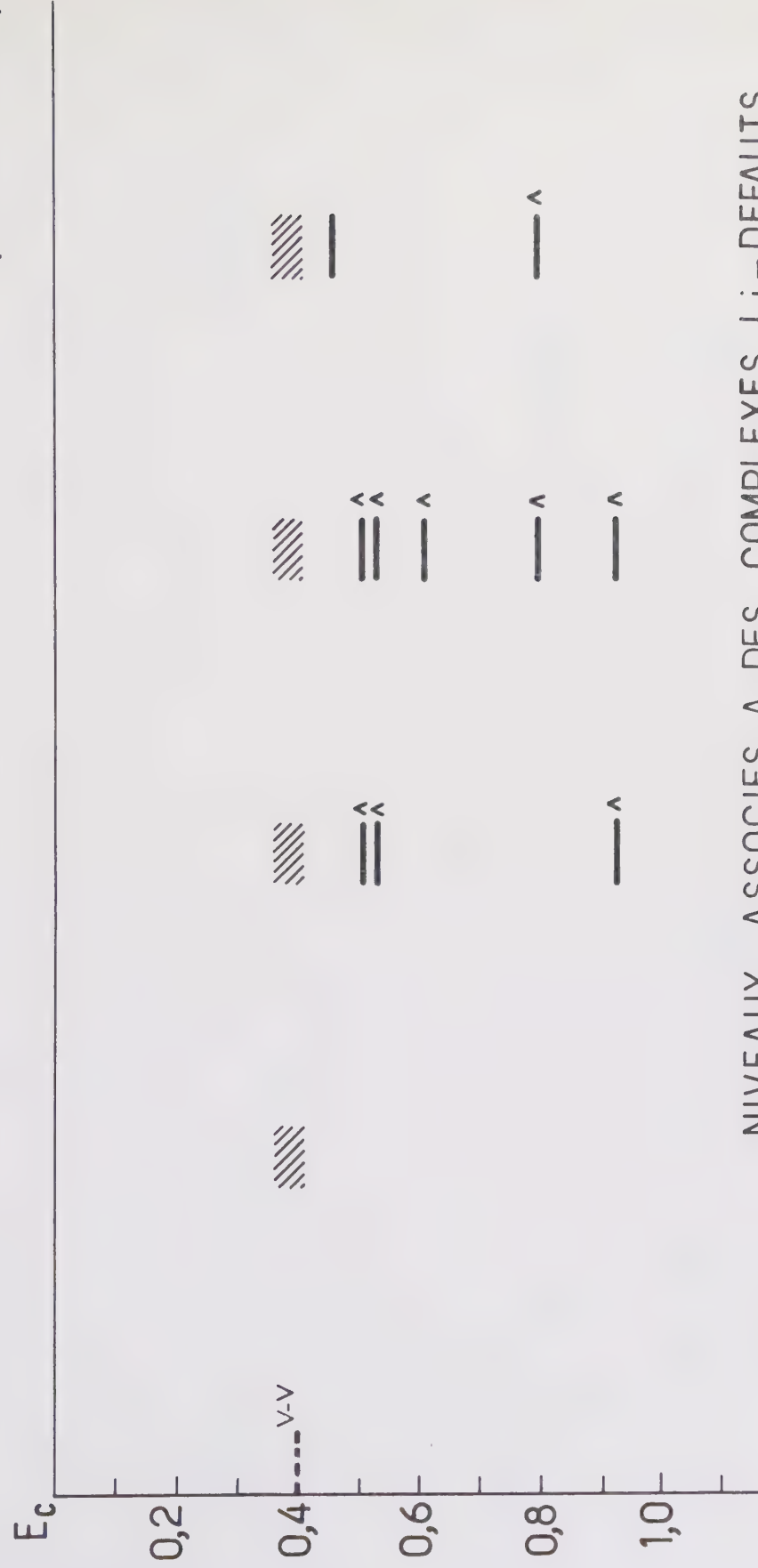


Fig.18

APRES IRRAD.	APRES RECUIT	APRES RECUIT	APRES RECUIT	APRES RECUIT
77°	10mn 275°K	10mn 300°K	10mn 350°K	10mn 125°K
				(ou 10mn 310°K)



NIVEAUX ASSOCIES A DES COMPLEXES Li-DEFAULTS
 REPERES DANS LES SPECTRES DE LA Fig.18

Fig. 19

La région d'ionisation de la dilacune apparait modifiée.
 Indique le maximum d'un pic de photoconductivité.

Puissance 10 MW

Mod 5 G

Sens. 2×10 MV

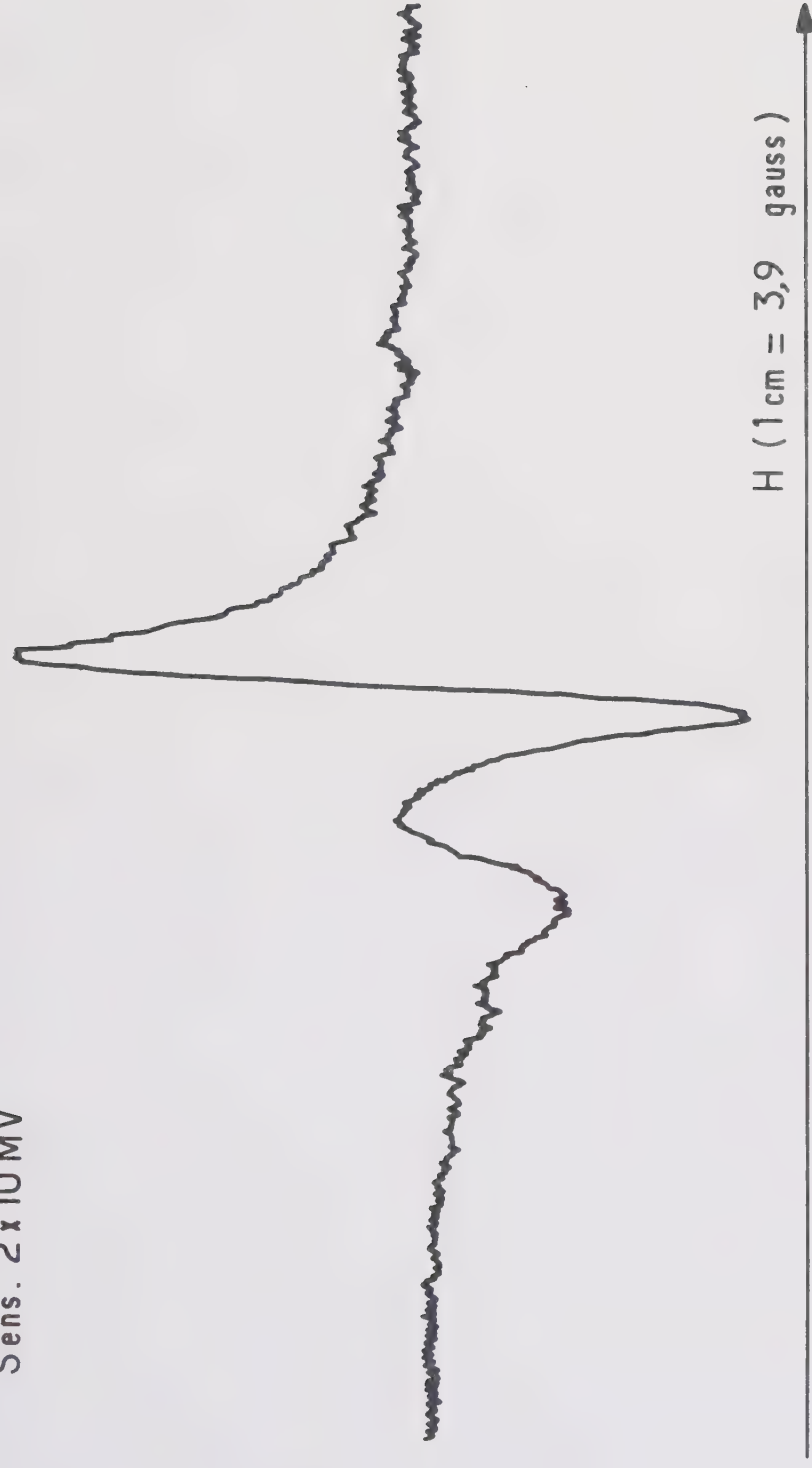


Fig. 20 - Spectre EPR à 20°K du silicium zone flottée dopé avec 10^{17} Li/cm^3 irradié avec $8,5 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$ de $1,5 \text{ MeV}$ à 77°K et recuit durant trois jours à la température ordinaire

Ce spectre montre une grande raie de résonance qui correspond à la résonance du donneur lithium (le centre de la raie correspond à $g = 1,9985 \pm 0,0008$) et, superposée sur la raie du lithium, une raie très large qui correspond à la résonance d'un défaut ($g = 2,006 \pm 0,0008$). Cette raie est sans doute associée à un complexe Li-défaut dans la mesure où elle n'apparaît que dans le cas du silicium dopé au lithium et qu'après irradiation. Elle n'est accompagnée d'aucune structure mesurable. Elle n'est pas sensible à la lumière blanche et paraît être isotrope : un changement de direction de H de 10° en 10° dans le plan (110) ne provoque aucune modification notable du spectre. Notons toutefois que la superposition de la raie du défaut et de la raie du lithium rend malaisée l'étude de dépendance angulaire.

On peut également distinguer dans ce spectre deux très petites raies séparées d'environ 42 gauss qui correspondent au doublet du phosphore (les échantillons de résistivité égale à 3000 Ω -cm avant la diffusion de lithium sont dopés au phosphore). Du fait que l'on observe une raie de résonance pour le donneur lithium, nous pouvons déduire que le lithium est dans un champ de contrainte important puisque l'on sait qu'il est nécessaire d'appliquer une contrainte à l'échantillon pour observer la résonance du lithium dans le silicium zone flottée^(71,72). Ce champ de contrainte est clairement le fait de défauts introduits par irradiation. La raie de résonance très large est également observée dans le spectre E.P.R. après irradiation avec des électrons de 1,5 MeV réalisée à la température ordinaire : la figure 21 montre le spectre E.P.R. à 20°K d'un échantillon dopé avec $\sim 10^{17}$ Li/cm³ et irradié à la température ordinaire avec $4,2 \cdot 10^{17}$ e/cm² de 1,5 MeV. Le spectre est relevé trois jours après l'irradiation.

L'allure du spectre après des recuits de 10 mn à 200°C et 360°C est montrée dans la figure 21. Bien que la résonance du défaut ne soit pas bien connue, nous pouvons faire une estimation grossière du nombre de spins pour la résonance du défaut en comparant la raie du défaut avec les raies du phosphore dans un échantillon de même géométrie dopé avec une concentration connue de phosphore, en supposant que le spin est 1/2 et que les processus de relaxation sont à peu près les mêmes que dans le cas de la résonance du phosphore. Le nombre de spins D associés à la raie du défaut est alors donné par l'expression suivante :

$$(D) = (P) \frac{(S)_D}{(S)_P} \frac{(SENS)_D}{(SENS)_P} \frac{(MOD)_D}{(MOD)_P} \frac{(\Delta H)_D^2}{(\Delta H)_P^2}$$

Le premier terme est le nombre total de spins associés à une raie de résonance du phosphore qui est connu, le deuxième est le rapport des amplitudes des signaux correspondant respectivement à la résonance du défaut et du phosphore, le troisième est le rapport des sensibilités, le quatrième le rapport des amplitudes de modulation et le cinquième le rapport des carrés des largeurs de raie.

Une telle évaluation donne pour le spectre 1 de la figure 21 une concentration de spins associés à la résonance du défaut d'environ $1,5 \cdot 10^{15}$ spins/cm³. Comme la concentration d'oxygène dans ces échantillons est plutôt de l'ordre de 10^{14} /cm³, comme le montrent les techniques E.P.R.⁽⁷⁰⁾, il est raisonnable de conclure que l'oxygène n'entre pas dans la composition de ce défaut.

Après un recuit de 10 minutes à 200°C (fig. 21), on observe un grossissement à la fois de la raie associée au lithium et de la raie associée au défaut. Or, nous avons constaté dans les expériences de photoconductivité l'existence d'une étape de recuit vers 130°C : cette étape a également été observée par des mesures électriques dans le cas d'échantillons dopés au lithium et irradiés à la température ordinaire⁽⁶⁹⁾. L'évolution des deux raies de résonance E.P.R. est compatible avec l'existence de cette étape de recuit qui provoque la disparition de centres accepteurs profonds (la probabilité d'occupation des donneurs lithium augmente) et la formation de complexes associés avec la raie E.P.R. observée. Le grossissement de la raie de résonance du lithium peut également s'expliquer par une augmentation de la concentration des donneurs lithium qui résulterait de la dissociation de centres accepteurs profonds, dans lesquels le lithium intervient.

Après un recuit de 10 minutes à 360°C, on observe une diminution des deux raies : cette double diminution est normale puisque d'une part à ces températures la plupart des défauts disparaissent^(14,73) dans le silicium de type n zone flottée, et d'autre part la disparition des défauts dans l'échantillon réduit le champ de contrainte nécessaire à l'observation de la raie de résonance du lithium : on observe donc aussi une diminution de cette dernière raie.

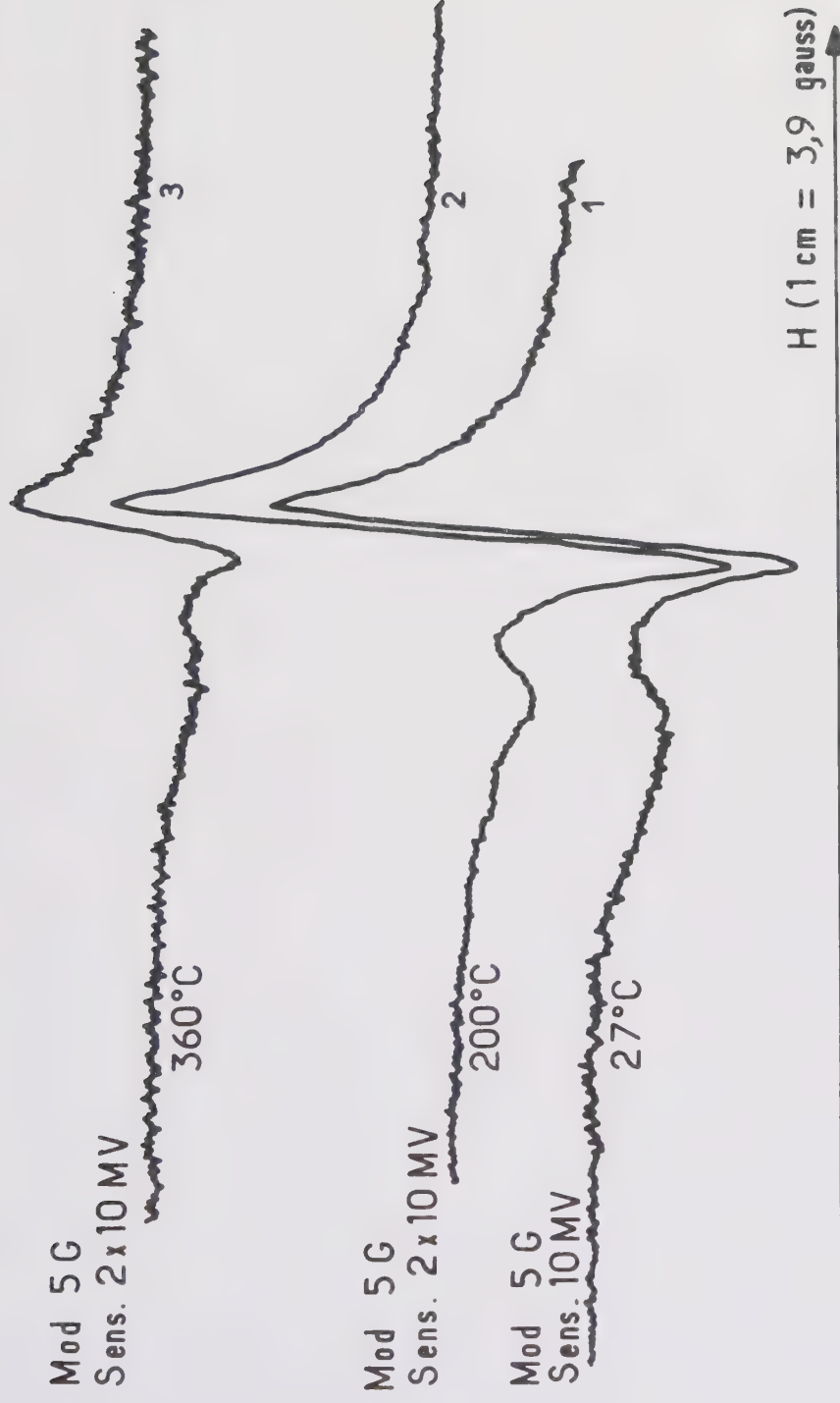


Fig.21 – Recuit isochrone (10 mn) du silicium zone flottée dopé avec 10^{17} Li/cm³ et irradié à la température ordinaire avec $4,2 \cdot 10^{17}$ e/cm² de 1,5 MeV. Les spectres EPR sont relevés à 20°K. Le spectre 1 est relevé jours après l'irradiation.

Il faut noter que la raie E.P.R. associée à un complexe Li-défaut que nous observons est différente des raies E.P.R. déjà étudiées par B. Goldstein⁽⁷⁴⁾ dans du silicium dopé au lithium. Les deux raies étudiées par cet auteur sont associées à des complexes qui font intervenir le lithium et qui apparaissent l'un dans le silicium contenant de l'oxygène (cristaux tirés), l'autre dans le silicium "sans" oxygène (cristaux "zone flottée"). Ces complexes se forment vers 200°K et disparaissent à 275°K. Ils sont interprétés comme des complexes (Li-O-interstitiel) dans le silicium contenant de l'oxygène et comme des complexes (Li-interstitiel) dans le silicium "sans" oxygène. La raie que nous observons est associée à des complexes qui se forment après un recuit de plusieurs heures de l'échantillon à la température ordinaire, température à laquelle le lithium devient mobile. Il est possible que ces complexes fassent intervenir plus d'un atome de lithium.

Ces complexes n'ont pas été observés par B. Goldstein : notons que les conditions d'irradiation étaient différentes et que, par ailleurs, les recuits effectués par cet auteur à des températures $\sim 300^\circ\text{K}$ étaient d'environ 10 minutes.

b) Concentration de lithium plus faible.

La figure 22 montre les spectres de photoconductivité à 77°K d'un échantillon dopé avec $5 \cdot 10^{15} \text{ Li/cm}^3$. Le spectre 1 est obtenu après irradiation à 77°K avec $3,75 \cdot 10^{16} \text{ e/cm}^2$ de 1,5 MeV. Ce spectre a la même allure que le spectre 1 de la figure 1. Après un recuit de 2 jours à la température ordinaire, la résistivité de l'échantillon à 77°K est pratiquement identique à la valeur qu'elle avait avant irradiation et la photoconductivité extrinsèque de l'échantillon est trop faible pour qu'il soit possible de relever un spectre.

L'échantillon a donc été irradié une seconde fois à 77°K. La dose nécessaire pour obtenir la compensation est cette fois-ci égale à $7 \cdot 10^{15} \text{ e/cm}^2$. La résistivité après la seconde irradiation atteignant des valeurs très élevées ($\rho \sim 10^{10} \Omega\text{-cm}$), le spectre 2 est réalisé en illuminant simultanément l'échantillon avec de la lumière blanche et de la lumière monochromatique. Son allure est identique à celle du spectre 1 et ne révèle pas l'existence de défauts nouveaux. Après un recuit de 10 minutes à 225°K, le spectre a l'allure du spectre 3 : ceci indique que les défauts qui se forment à cette température sont analogues

à ceux qui se formaient dans les échantillons de plus fort dopage, après un recuit de l'ordre d'une journée à la température ordinaire.

L'évolution de ces défauts entre les températures 300°K-400°K semble maintenant s'être déplacée vers l'intervalle 200°K-300°K. On voit d'abord disparaître la "bande double" à 0,520 et 0,535 eV, tandis que les trois bandes à 0,605, 0,795 et 0,925 eV grossissent ; puis la bande à 0,605 eV disparaît également après un recuit d'une heure à la température ordinaire (spectre 5). De plus, nous observons (spectre 4) deux niveaux situés à $E_c - 0,39$ eV et à $E_c - 0,21$ eV que nous observons également dans une étude de la résistivité de l'échantillon en fonction de la température. La résistivité dans le noir, qui était égale après la deuxième irradiation à 10^{10} Ω -cm, ne change pratiquement pas après recuit à 225°K, mais diminue de manière monotone après recuit à la température ordinaire. Après recuit de 18 heures à 300°K, elle est égale à $2 \cdot 10^5$ Ω -cm ; malheureusement il n'a pas été possible de relever un spectre avec cette valeur. Un des contacts de l'échantillon était abîmé, et le niveau de bruit est devenu beaucoup trop grand après recuit de 18 heures à 300°K. Cependant, l'évolution de la résistivité est la même qu'après la première irradiation et il est vraisemblable que la photoconductivité extrinsèque devient très faible après recuit de l'ordre de deux jours.

B. Cristal de silicium tiré ($\sim 10^{18}$ O/cm³).

Un échantillon d'un cristal de silicium tiré, dopé avec $\sim 10^{16}$ Li/cm³ a été irradié à 77°K avec $1,1 \cdot 10^{17}$ e/cm² de 1,5 MeV. La figure 24 montre les spectres de photoconductivité obtenus après irradiation et après recuit à différentes températures. Dans le cas d'une illumination simultanée avec de la lumière monochromatique et de la lumière blanche, les spectres sont différents (fig. 25). On observe immédiatement après l'irradiation à 77°K et après les différents recuits la présence de différents niveaux qui paraissent très stables : un niveau assez faible qui s'ionise vers 0,4 eV et qui pourrait correspondre à la dilacune, un autre qui s'ionise à 0,46 eV et qui n'est observé que si le niveau de Fermi $E_F < E_c - 0,17$ eV (ce niveau n'est pas observé après recuit à la température ordinaire -fig. 24 spectre 2- ni lorsque l'échantillon est illuminé avec de la lumière blanche -fig. 25-), et un troisième qui s'ionise vers 0,7 eV.

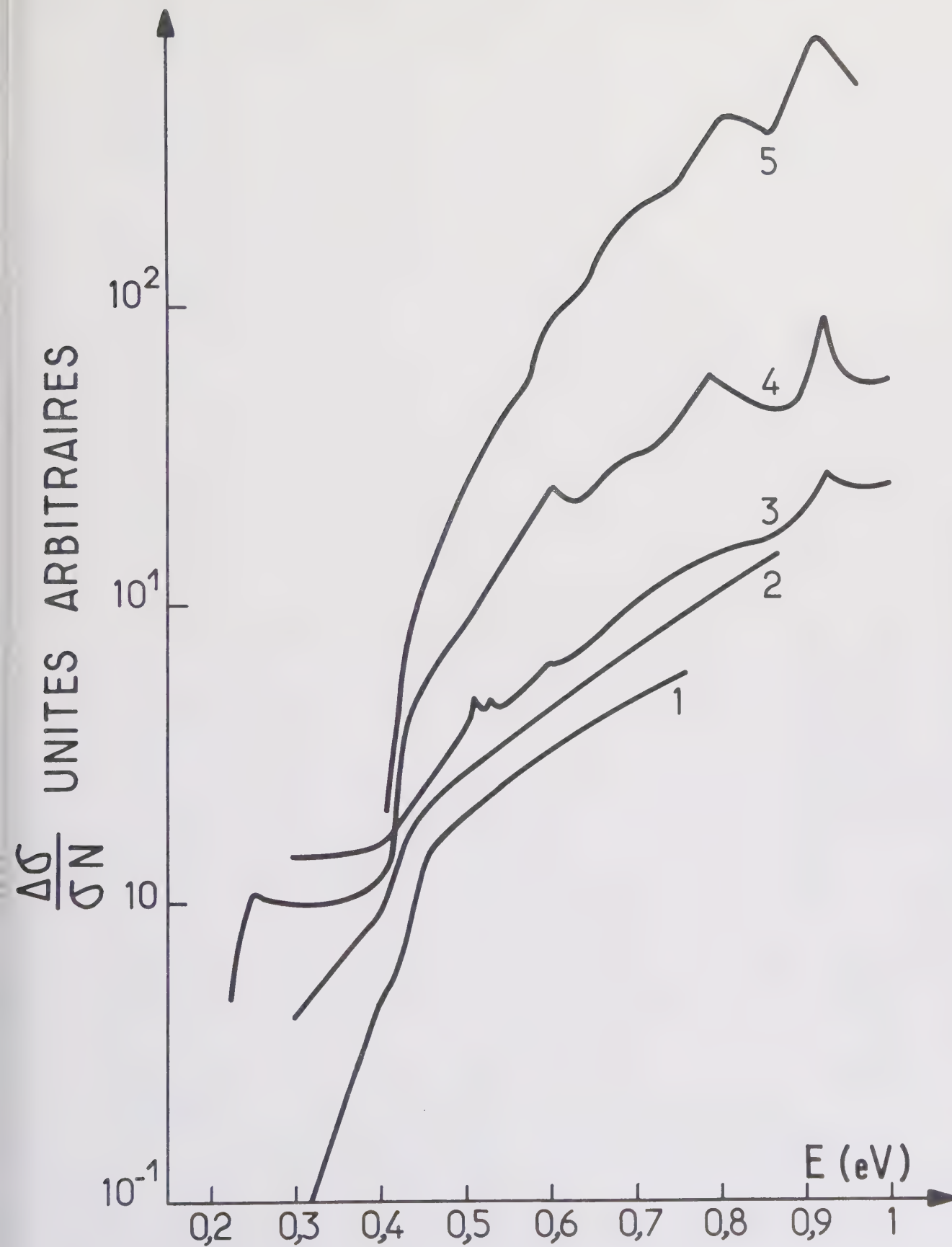
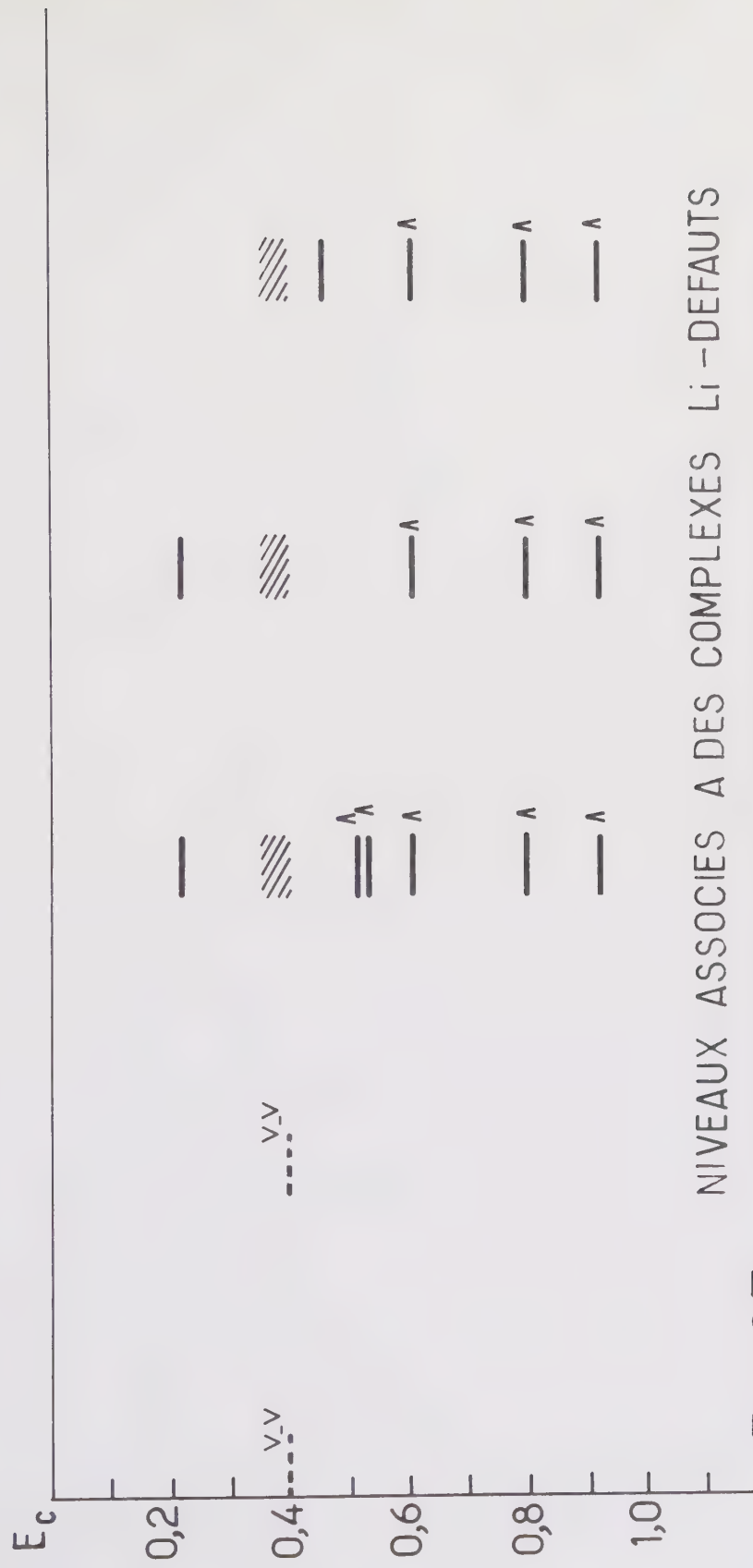


Fig. 22

APRES PREMIERE IRRAD. 77°K	APRES DEUX - IRRAD. 77°K	APRES RECUIT 10mn 225°K	APRES RECUIT 10mn 290°K	APRES RECUIT 1Heure 300°K
-------------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	------------------------------



NIVEAUX ASSOCIES A DES COMPLEXES Li-DEFAUTS
 REPERES DANS LES SPECTRES DE LA Fig. 22

Fig. 23

-  La région d'ionisation de la dilacune apparait modifiée
-  Indique le maximum d'un pic de photoconductivité

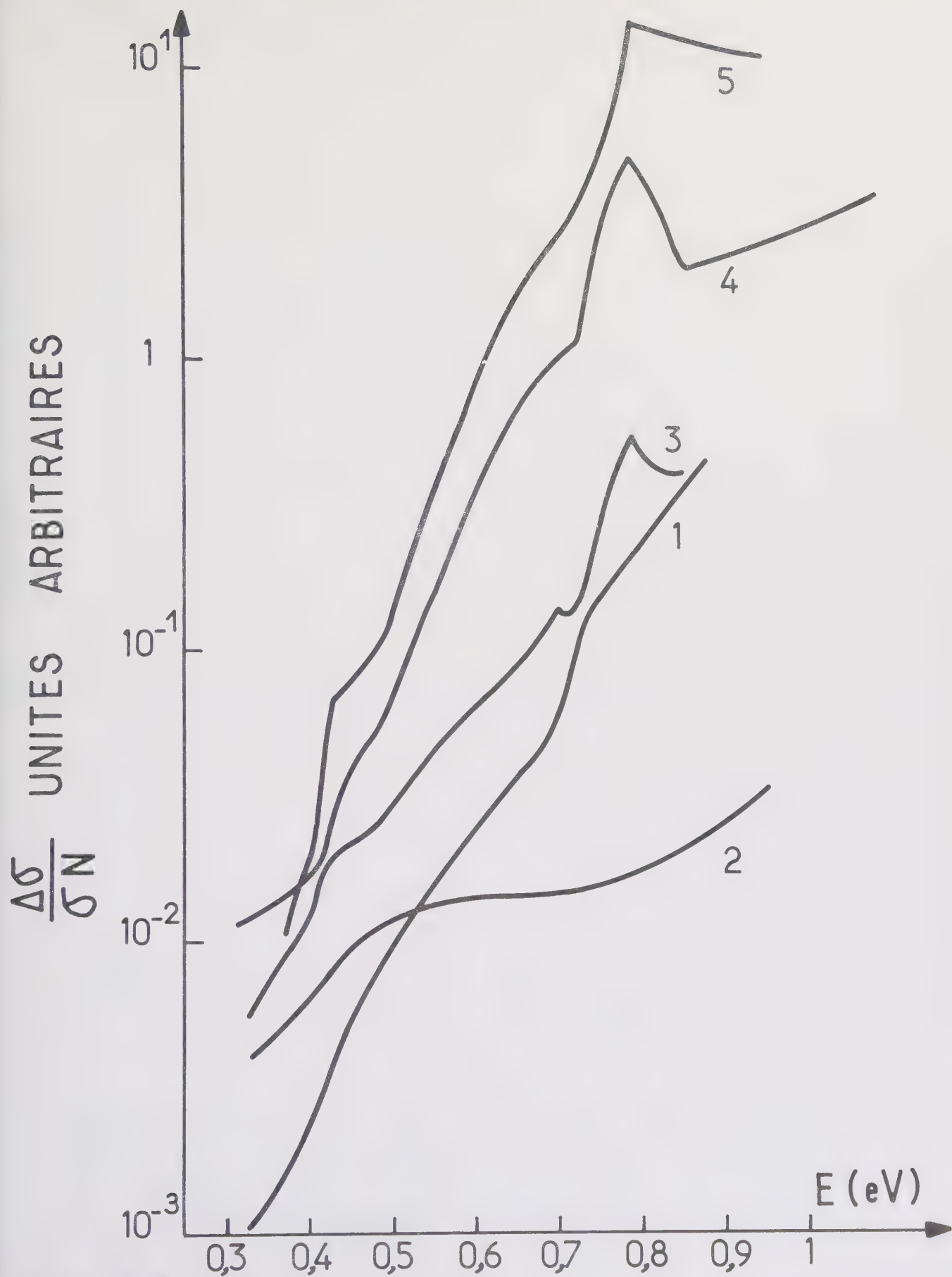


Fig. 24

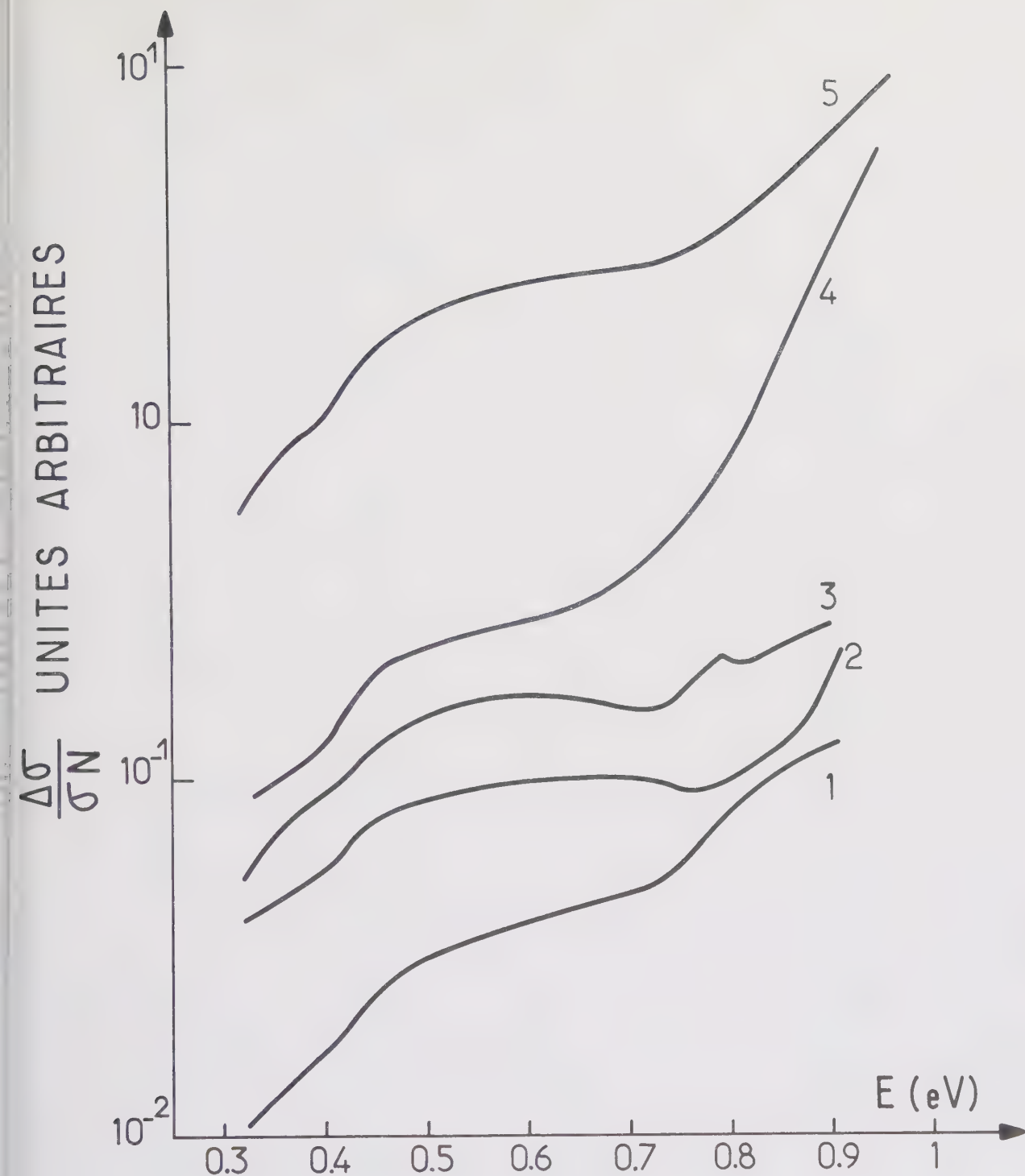


Fig. 25 – Même chose que la fig. 24 mais l'échantillon est illuminé simultanément avec de la lumière monochromatique et de la lumière blanche

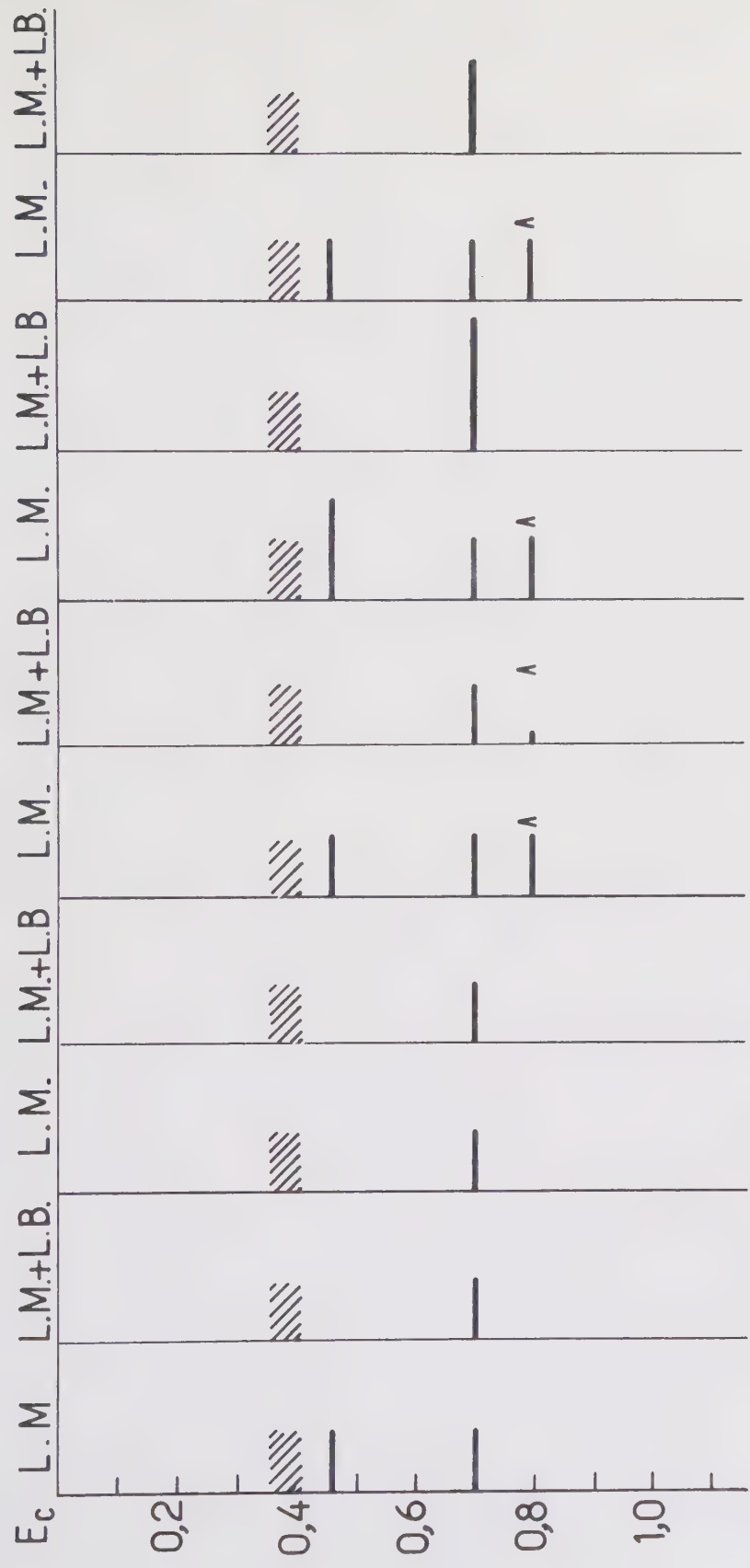


Fig.26 NIVEAUX ASSOCIES A DES COMPLEXES LI-DEFAULTS
 REPERES DANS LES SPECTRES DES Fig.24 et 25

LM_ Lumière monochromatique
 LB_ Lumière blanche
 La région d'ionisation de la dilacune apparait modifiée
 Indique le maximum d'un pic de photoconductivité

Le seuil d'ionisation paraît parfois différer suivant les spectres (fig. 25, spectres 1 et 4), mais ceci tient au fait que la photoconductivité est un processus additif : ici les spectres 1 et 4 de la figure 25, par exemple, peuvent être considérés comme la somme d'un "fond" de photoconductivité (seuil $< 0,3$ eV) d'un spectre de photoconductivité correspondant à l'ionisation d'un niveau à $0,4$ eV et d'un autre spectre correspondant à l'ionisation d'un niveau à $0,7$ eV. Suivant les grandeurs respectives de ces trois "spectres", les seuils paraissent se déplacer légèrement. Après recuit d'une heure à 130°C , une bande à $0,795$ eV apparaît (figure 24, spectre 3) : cette bande est sensible à la lumière blanche et elle est fortement diminuée dans le spectre 3 de la figure 25 et invisible dans les spectres 4 et 5 de la figure 25. L'allure du spectre ne change pas après différents recuits atteignant la température de 460°C . L'endommagement d'un contact n'a pas permis d'atteindre des températures plus élevées.

III - DISCUSSION.

Les connaissances actuelles sur la nature et les propriétés des défauts formés par irradiation dans le silicium de type n sont nettement plus confuses que celles qui concernent le silicium de type p.

Des études de résonance paramagnétique électronique⁽⁴²⁾ ont montré que la lacune dans le silicium de type n est mobile dans l'intervalle 70°K - 80°K . Cependant, le comportement de l'interstitiel de silicium qui est créé en même temps que la lacune reste un problème non résolu : tandis que J.W. Mac Kay⁽⁷⁵⁾ et R.E. Whan et F.L. Vook⁽⁷⁶⁾ suggèrent que l'interstitiel de silicium est mobile à des températures inférieures à 40°K , G.D. Watkins⁽⁴²⁾ suggère qu'il ne devient mobile qu'à des températures de l'ordre de 150°K .

Il a été montré⁽⁷⁷⁾ que les défauts créés à 77°K dans le silicium de type n par irradiation aux électrons ($E < 2$ MeV) sont de deux types : des défauts dont le taux d'introduction est indépendant de la température d'irradiation (ITI) et des défauts dont le taux d'introduction est dépendant de la température d'irradiation (ITD). Les défauts ITD sont essentiellement des complexes défauts-impuretés tandis que les défauts ITI, qui guérissent entre 100 et 200°K , sont des défauts intrinsèques dont l'identité n'a pas encore été clairement établie. H.J. Stein et F.L. Vook⁽⁷⁷⁾ suggèrent que les défauts ITI pourraient être les dilacunes non

réorientables observées par résonance paramagnétique électronique par G.D. Watkins⁽⁴²⁾ : G.D. Watkins explique que ces dilacunes ne sont pas réorientables par le fait qu'elles se trouvent dans le champ de contrainte d'un interstitiel piégé à leur voisinage : à $\sim 150^\circ\text{K}$, l'interstitiel de silicium deviendrait mobile et se recombinaut avec les dilacunes provoquerait la disparition de 80 % d'entre elles : cette étape de recuit produirait donc dans le réseau une concentration importante de lacunes et d'interstitiels : de fait, il existe des preuves expérimentales⁽⁷⁸⁾ d'une production de lacunes dans cette gamme de températures. Les défauts créés dans nos échantillons par irradiation à 77°K sont aussi des défauts ITI et ITD.

Examinons d'abord les défauts qui se forment dans les échantillons zone flottée. On observe après irradiation un niveau à $E_c - 0,39 \text{ eV}$ qui correspond au niveau de la dilacune (défaut ITI). Les défauts ITD qui sont formés en même temps et qui doivent être des associations lithium-lacune ou peut-être lithium-interstitiel de silicium, si celui-ci est mobile à 77°K s'ils sont en concentration élevée, n'introduisent pas de niveau apparent dans le spectre de photoconductivité (spectre 1, fig. 18 ; spectre 2, fig.22). Après guérison des défauts ITI vers 200°K , on observe dans le cas des échantillons très dopés de légères modifications du spectre (fig. 18, spectre 2) et la région $\sim 0,4 \text{ eV}$ - $0,5 \text{ eV}$ qui correspond à l'ionisation de la dilacune est maintenant différente, indiquant qu'il se forme des défauts ayant un niveau d'énergie dans cette région. Cependant, dans le cas de fortes concentrations de lithium, les modifications les plus importantes se produisent à la température ordinaire, température à laquelle le lithium est mobile.

Trois sortes de défauts au moins se forment alors, associés à la bande double ($0,520$ et $0,535 \text{ eV}$) et aux bandes à $0,605$ et $0,925 \text{ eV}$: ces défauts, qui n'ont été observés que dans des matériaux dopés lithium et qui ne sont pas observés dans les échantillons "tirés", sont des complexes lithium-défauts intrinsèques. La bande à $0,925 \text{ eV}$ pourrait correspondre au niveau $E_v + 0,23 \text{ eV}$ étudié par des méthodes électriques⁽⁶⁹⁾ et associé à un complexe lithium-dilacune. Ces défauts sont instables et disparaissent en dix minutes à 125°C dans les échantillons dopés avec $5.10^{17} \text{ Li/cm}^3$ et en un temps de l'ordre de deux jours à 27°C dans les échantillons dopés avec $5.10^{15} \text{ Li/cm}^3$. D'après les résultats des

expériences de résonance paramagnétique électronique, l'étape de recuit observée vers 125°C pour les échantillons dopés avec $\sim 10^{17}$ Li/cm³ provoque à la fois une augmentation de la raie de résonance du lithium et une augmentation de la raie de résonance du défaut : l'élévation de température à 125°C produit une accélération de la diffusion du lithium et les résultats sont cohérents avec un processus de guérison où les défauts disparaissent après interaction avec le lithium à la fois par formation de complexes et par dissociation - leur dissociation ayant pour résultat une augmentation de la concentration de lithium. Un tel mécanisme a également été proposé pour la guérison observée à la température ordinaire dans le cas de faibles concentrations de lithium⁽¹⁸⁾. L'interaction du lithium avec les défauts provoque la formation des complexes associés avec la large bande de R.P.E.. Ces complexes pourraient être ceux qui sont associés à la bande de photoconductivité à 0,795 eV, bande que l'on voit apparaître à la température ordinaire et qui disparaît avec toute photoconductivité extrinsèque à $\sim 385^\circ\text{C}$. Cette bande est également observée dans le spectre de photoconductivité des cristaux tirés : elle apparaît après un recuit de dix minutes à 130°C, peut-être parce que le coefficient de diffusion du lithium est plus faible dans le silicium riche en oxygène.

Un résultat important de notre étude est que les défauts qui se forment à la température ordinaire dans les échantillons dopés avec $3 \cdot 10^{17}$ Li/cm³ se forment à 225°K dans les échantillons dopés avec $\sim 5 \cdot 10^{15}$ Li/cm³. La nature des processus en jeu n'est pas très claire, mais nous pensons que ce résultat doit être pris comme une conséquence du fait que la proportion relative de défauts ITI et ITD introduits par l'irradiation à 77°K n'est pas la même dans les deux cas. D'abord, le taux d'introduction des défauts ITD dépend de la concentration d'impuretés⁽¹⁴⁾ et est plus élevé lorsque la concentration de dopant est plus forte et d'autre part, G. Brucker⁽¹⁸⁾ a montré que la probabilité de formation des défauts ITI est plus grande dans le silicium dopé lithium de haute résistivité : ce qui semble indiquer que le processus de création n'est pas direct. Dans ces conditions, la proportion de défauts ITI dans les échantillons dopés avec $\sim 3 \cdot 10^{17}$ Li/cm³ peut être assez faible et la concentration de nouveaux défauts formés après la guérison des défauts ITI à 225°K négligeable par rapport à la concentration de défauts ITD formés à 77°K. Dans ce cas, les grandes

modifications dans le cristal se produisent à la température ordinaire quand le lithium devient mobile. Ceci ne serait pas le cas dans les échantillons dopés avec $\sim 5.10^{15}$ Li/cm³, où la proportion de défauts ITI introduits à 77°K est plus élevée. En tous cas, nous devons conclure que les complexes en question peuvent se former aussi bien par mobilité du lithium ou par mobilité de défauts intrinsèques comme, par exemple, les lacunes qui sont libérées dans l'étape de recuit à 200°K⁽⁷⁸⁾. Ces complexes semblent être plus stables dans les échantillons qui étaient dopés initialement avec une forte concentration de lithium. Ces échantillons sont aussi ceux qui sont les plus irradiés, c'est-à-dire ceux où la concentration de défauts est la plus élevée.

Pour les échantillons "tirés", on observe dans le spectre de photoconductivité la bande à 0,795 eV qui apparaît après recuit à 130°C et deux nouveaux niveaux à 0,46 eV et 0,7 eV qui sont déjà introduits après l'irradiation à 77°K. Ils sont associés à des défauts qui restent stables jusqu'à des températures $\sim 460^\circ\text{C}$. Comme dans les cristaux tirés, une partie importante du lithium est complexée avec l'oxygène et forme des associations $\text{LiO}^{+(79)}$, en l'absence de toute irradiation, nous suggérons que les défauts responsables résultent de l'interaction entre les lacunes qui sont mobiles à 77°K et les associations LiO^+ . Il apparaît donc que c'est davantage une section de capture importante des complexes lithium-oxygène pour les lacunes plutôt qu'une formation de centres A suivie de la capture du lithium qui diminue le taux de production des centres A dans les cristaux dopés au lithium.

IV - RESUME ET CONCLUSIONS.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- 1) Au moins quatre sortes de complexes, associés avec différents traits de photoconductivité, résultant de l'interaction entre le lithium et les défauts intrinsèques créés par l'irradiation à 77°K se forment dans les échantillons zone flottée dopés au lithium.
- 2) Suivant la concentration de lithium (et-ou la concentration de défauts), la formation de ces complexes est observée à la température ordinaire ou à 225°K, ce qui veut dire qu'elle peut aussi bien résulter de la mobilité du lithium ou de la mobilité des défauts intrinsèques libérés dans l'étape de recuit des

défauts ITI.

3) La stabilité de ces complexes est plus grande dans le cas de fortes concentrations de défauts (et-ou forte concentration de lithium). Dans ce cas, certains des complexes disparaissent à 130°C avec un mécanisme de guérison compatible avec à la fois une interaction avec le lithium suivie de la formation de nouveaux complexes et avec une dissociation. Les complexes formés alors restent stables jusqu'à 385°C.

4) Le seul cas où nous ayons constaté une disparition apparente de tous les défauts à la température ordinaire est le cas du silicium zone flottée légèrement irradié (ce qui correspond à une faible concentration de lithium).

5) Dans les cristaux tirés, deux sortes de complexes se forment par irradiation à 77°K et ces complexes restent stables jusqu'à des températures $\gtrsim$ 460°C. Nous suggérons que ces complexes sont des associations LiO-lacune (ou lacunes). Leur formation à 77°K montre que c'est une section de capture importante des associations LiO pour les lacunes qui diminue le taux de production du centre A dans les cristaux dopés au lithium.

REFERENCES

- (1) G.D. Watkins, Effets des Rayonnements sur les Semiconducteurs, p. 97, Dunod, Paris (1964).
- (2) L.J. Cheng & J.C. Corelli, J.W. Corbett & G.D. Watkins, Phys.Rev. 152, 761 (1966).
- (3) V.S. Vavilov, Sov.Phys.Uspekhi 6, 797 (1965).
- (4) L.J. Cheng, Phys.Lett. 24A, 729 (1967).
- (5) A.H. Kalma & J.C. Corelli, Radiation Effects in Semiconductors, edited by F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 153.
- (6) M. Cherki & A.H. Kalma, IEEE Annual Conference on Nuclear and Space Radiation Effects, July 8-11 1969, University Park, Pa, U.S.A..
- (7) M. Cherki & A.H. Kalma, Phys.Rev. B, 1, 647 (1970).
- (8) V.S. Vavilov, private communication.
- (9) G.D. Watkins & J.W. Corbett, Phys.Rev. 138, A543 (1965).
- (10) L.J. Cheng, Radiation Effects in Semiconductors, edited by F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 143.
- (11) V.S. Vavilov, A.F. Plotnikov & V.D. Tkachev, Fiz.Tver.Tela 4, 3446 (1962), (English Transl. : Sov.Phys.Sol.St. 4, 2522 (1963)).
- (12) K. Matsui & P. Baruch, Lattice Defects in Semiconductors (University of Tokyo Press, Tokyo and Pennsylvania State University Press, University Park, London, 1968), p. 282.
K. Matsui, Thèse, Paris (1965).
- (13) A.H. Kalma & J.C. Corelli, Phys.Rev. 173, 734 (1968).
- (14) F.L. Vook & H.J. Stein, Radiation Effects in Semiconductors, edited by F.L. Vook (Plenum Press Inc., New York, 1968), p. 99.
- (15) E.M. Pell, Phys.Rev. 119, 1222 (1960).
- (16) B. Goldstein, Final Report Contract F.L. 9628-68-C-0133 (1968).
- (17) J.E. Stannard, Appl.Phys.Lett. 15, 93 (1969).
- (18) G. Brucker, Phys.Rev. 183, 712 (1969).
- (19) R.C. Young, J.W. Westhead & J.C. Corelli, J.Appl.Phys. 40, 271 (1969).
- (20) J. Capart et al, IEEE Conference, Pasadena, Californie, USA, (Nov. 1968).

- (21) E. Burstein et al, Photoconductivity Conference (1954), p. 353, John Wiley and Sons, New York, 1956.
- (22) R.H. Bube, Photoconductivity of Solids, John Wiley and Sons, New York (1960).
- (23) E.S. Rittner, Photoconductivity Conference, editor in chief R.A. Breckenridge, p. 215, John Wiley and Sons, New York (1956).
- (24) K. Nakashima & Y. Inuishi, Japan J.Appl.Phys. 7, 965 (1968).
- (25) W. Shockley & W.T. Read Jr., Phys.Rev. 87, 835 (1952).
- (26) S.M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors, p. 128, Consultants Bureau, New York (1964).
- (27) P. Vajda & L.J. Cheng, Phys.Rev., à paraître.
- (28) E.N. Arkad'eva, Sov.Phys.Sol.St. 4, 2233 (1963).
- (29) S.M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors, p.128, Consultants Bureau, New York (1964).
- (30) L.J. Cheng & M.L. Swanson, à paraître.
- (31) J.W. Corbett & G.D. Watkins, Phys.Rev. 138, A555 (1965).
- (32) M. Cherki, J.E. Fischer, J.L. Zizine, Action des Rayonnements sur les Composants à Semiconducteurs, Journées d'Electronique de Toulouse (1967) p. A21.
- (33) J.E. Fischer, J.L. Zizine, M. Cherki, Radiation Effects in Semiconductors, Plenum Press, New York (1968), p. 219.
- (34) R.C. Newman, W.W. Woodbury & H.H. Tyler, Phys.Rev. 102, 613 (1956).
- (35) K. Matsui, Thèse d'Etat, Paris (1965) (non publiée).
- (36) E. Matsuura, K. Matsui & R.R. Hasiguti, J.Appl.Phys. 33, 1610 (1962).
- (37) B. Goldstein, Phys.Rev.Lett. 17, 1 (1966).
- (38) V.J. King, Rev.Sc.Instr. 32, 1407 (1961).
- (39) J. Bourgoin et al, Radiation Effects 2, 287 (1970).
- (40) S.M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors, p. 21, Consultants Bureau, New York (1964).
- (41) G.D. Watkins, J.Phys.Soc.Japan 18, suppl. II, 22 (1963).
- (42) G.D. Watkins, Radiation Effects in Semiconductors, p. 67, Plenum Press, New York (1968).
- (43) G.D. Watkins, Symposium on Radiation Effects in Semiconductor Components, Journées d'Electronique de Toulouse (1968), p. A1.

- (44) La nomenclature utilisée pour désigner les groupes et les représentations est celle de M. Hamermesh, Group Theory (Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1964), à l'exception de la notation du triplet changée de F en T.
- (45) G.D. Watkins, communication privée.
- (46) Selected Constants Relative to Semiconductors, p. 11 (Pergamon Press, New York, 1961).
- (47) Par dichroïsme, nous désignons le rapport de la photoconductivité associée au niveau en question mesurée avec une direction de polarisation de la lumière perpendiculaire à la direction de la contrainte à la même quantité mesurée avec la lumière polarisée parallèlement à la contrainte.
- (48) Nous prendrons cette valeur comme position du niveau d'énergie dans la mesure où il n'existe pas de méthode théorique permettant de déterminer la position exacte à partir de la forme du spectre.
- (49) G.D. Watkins, Phys.Rev. 155, 802 (1967).
- (50) J.W. Mayer & O.J. Marsh, Appl.Sol.St.Science, edited by C.J. Kriessman and R. Wolfe, chap. IV & V (Academic Press Inc., New York, 1968). Cette revue fait référence aux expériences d'origine.
- (51) N.G. Blamires, M.D. Matthews & R.S. Nelson, Phys.Lett. 28A, 178 (1968).
- (52) H.A. Jahn & E. Teller, Proc.Roy.Soc. A161, 220 (1937).
- (53) G.D. Watkins, Symposium on Radiation Effects in Semiconductor Components, Journées d'Electronique de Toulouse, 1968, p. A1-9.
- (54) L.I. Schiff, Quantum Mechanics, (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949), p. 247.
- (55) G.D. Watkins & J.W. Corbett, Phys.Rev. 121, 1001 (1961).
- (56) G.D. Watkins & J.W. Corbett, Phys.Rev. 134, A 1359 (1964).
- (57) E.L. Elkin & G.D. Watkins, Phys.Rev. 174, 881 (1968).
- (58) J.F. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux, Dunod, Paris (1961).
- (59) A.A. Kaplyanskii, Opt.I.Spektroskopiya 16, 329 (1964), (English Transl. : Opt.Spectry. USSR) 16, 329 (1964).
- (60) H.B. Huntington, Solid State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, Inc., New York, 1958) 7, p. 274.
- (61) J.A. Naber, H. Horiye & E.G. Wikner, General Atomic Report N° 8016, 68 (1967) (non publié).

- (62) K.L. Brower, Phys.Rev. B 1, 1908 (1970).
- (63) V.S. Vavilov, E.N. Lotkova & A.F. Plotnikov, J.Chem.Phys.Sol. 22, 31 (1961).
- (64) T. Yamaguchi, J.Phys.Soc.Japan 18, 368 (1963).
- (65) V.S. Vavilov, Radiation Damage in Semiconductors, p. 115 (Dunod Cie, Paris, 1965).
- (66) B. Goldstein et al, Final Report Contract NAS 5 - 9131 (May 1966).
- (67) J. Wysocki et al, Appl.Phys.Lett. 9, 44 (1966).
- (68) I.V. Kryukova & V.S. Vavilov, Sov.Phys.Semiconductors 2, 1098 (1969).
- (69) N.B. Urli & M. Persin, private communication.
- (70) B. Goldstein, Phys.Rev.Lett. 17, 1 (1966).
- (71) G. Feher, Phys.Rev. 114, 1219 (1959).
- (72) G.D. Watkins, Bull.Am.Phys.Soc. 10, 303 (1965).
- (73) Après recuit à 400°C, le nombre de porteurs libres a pratiquement la même valeur qu'avant irradiation dans le silicium dopé au phosphore, à l'arsenic ou à l'antimoine.
- (74) B. Goldstein, à paraître dans Phys.Rev..
- (75) J.W. Mac Kay, Radiation Damage in Semiconductors, p. 11 (Dunod Cie, Paris, 1965).
- (76) R. Whan & F.L. Vook, Phys.Rev. 153, 814 (1966).
- (77) H.J. Stein & F.L. Vook, Radiation Effects in Semiconductors, p. 115 (Plenum Press Inc., New York, 1968).
- (78) R. Whan, J.Appl.Phys. 37, 3378 (1966).
- (79) E.M. Pell, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, edited by M. Desirant and J.L. Michiels (Academic Press Inc., New York, 1960), Vol. 1, p. 261.

